

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES 477918 A1
FECHA DE PRESENTACION
21 FEBRERO 1.979

Concedido el Registro de Patentes
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO 880.243		③② FECHA 22 Febrero 1.978	③③ PAIS EE.UU. de Norteamerica
④② FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C // B294		⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
④④ TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NEGRO DE HUMO AGLOMERADO POR ACUMULACION DE NEGRO DE HUMO FLOCULENTO".			
⑦① SOLICITANTE (ES) PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.			
⑦② INVENTOR (ES) Paul Jih-tien Cheng. King Louis Mills, Jr.			
⑦③ TITULAR (ES)			
⑦④ REPRESENTANTE Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.			

El negro de humo de horno floculento, se produce poniendo en contacto un hidrocarburo de alimentación con gases de combustión calientes para pirolizar el hidrocarburo de alimentación. Entre los productos de la combustión calientes, producidos por pirólisis, figura el negro de humo floculento, suspendido en los gases que se enfrían rápidamente, para producir un efluente frío. El efluente se somete a una separación para separar el negro de humo floculento de los gases. Los productos de la combustión se refrigeran de modo que se mantenga el valor de fotelómetro del negro floculento de humo dentro de límites preestablecidos tales que cuando el negro de humo floculento separado se aglomere posteriormente, se produzca una mínima pérdida de rendimiento en el caucho con el que se mezcla el negro de humo. El negro de humo floculento se aglomera en las condiciones de aglomeración prescritas y se seca en las condiciones de secado prescritas para conseguir la mínima pérdida de rendimiento en el producto final.

La presente invención se refiere a un negro de humo granulado y al método de producir el negro de humo de horno granulado.

Las ventajas de emplear negro de humo granulado en la mezcla de caucho, por ejemplo, para usarlo como producto para moldeado de neumáticos, son bien conocidas en la técnica. En el pasado se ha observado que ciertas propiedades del negro de humo son importantes en la producción de cauchos con propiedades determinadas. Se ha progresado mucho en la definición de los tipos de negro de humo y sus propiedades. Esto ha sido muy útil para establecer qué tipos de negro de humo y qué propiedades del negro de humo

son importantes para obtener el producto final deseado. Algunas de las propiedades más importantes del negro de humo son la estructura, color fotelometría, factor de adsorción de iodo, pH, N₂SA, CTAB, etc. La mayoría de estas propiedades pueden determinarse por ensayos según normas ASTM. Estos ensayos son los siguientes:

Propiedad	norma ASTM
Estructura (DBP)	D 2414-76
24M4 Estructura (DBP)	D 3493-76
10 Intensidad de color	D 3265-76
Fotelómetro	D 1618-75
Factor de Iodo	D 1510-76
pH	D 1512-75
Area Superficial de Nitrógeno N ₂ SA	D 3037-76
15 CTAB	J. Janzen y G. Kraus, Química y Tecnología del caucho, 44, 1287 (1971)-No ASTM

Se ha observado que el valor del rendimiento (ASTM D 412-75) de un caucho mezclado con negro de humo puede predecirse seleccionando, principalmente, el valor fotelométrico (ASTM D 1618-75) del negro de humo seco suelto o floculento.

Muchas compañías de neumáticos exigen que el negro de humo seco, aglomerado, mezclado con un caucho determinado, dé por resultado un compuesto de caucho que tenga un 300 por cien especificado, un valor de rendimiento de 30 minutos y 50 minutos, según ASTM D 412-75, por ejemplo, 7 Kg/cm² (100 psi) sobre un determinado negro de humo testigo o negro de humo de referencia, empleado en ese mismo compuesto de caucho. Por tanto, es importante

producir un negro de humo seco aglomerado, empleando negro de humo procedente de una fabricación de negro de humo de horno (por ejemplo como en la patente norteamericana número 2.564.700) que es aglomerado en forma húmeda y secado, de modo que los aglomerados de negro de humo, al mezclarse con el caucho, den un valor de rendimiento del producto de caucho más alto, en comparación con el valor de rendimiento del producto de caucho preparado con el negro de referencia. Es decir, el rendimiento del producto de caucho mezclado con el negro de humo aglomerado tiene que ser superior en al menos 100 psi (7 kg/cm^2) al valor del rendimiento del producto de caucho mezclado con el negro de humo de referencia.

Se ha comprobado que, cuando el negro de humo de horno seco, suelto o floculento (no aglomerado) se somete a aglomeración húmeda y a secado para producir gránulos secos de carbono, siempre se produce una pérdida de rendimiento del producto de caucho preparado con los aglomerados secados de negro de humo, en comparación con el valor de rendimiento del mismo producto de caucho preparado con el mismo negro de humo seco, pero no aglomerado.

Se ha visto también que la pérdida de rendimiento puede disminuirse actuando sobre el reactor del negro de humo de horno de modo que el negro de humo seco aglomerado producido, suelto o no, posea un valor fotométrico (según norma ASTM D 1618-75) dentro de ciertos límites.

El problema que se presenta es que hay que producir un negro de humo que tenga las propiedades indicadas dentro de unos límites para obtener un producto que tenga un rendimiento aceptable. Se ha descubierto que el rendi-

rendimiento del producto, basado en el empleo de negro de humo no aglomerado en el compuesto de caucho, aumenta en función lineal del aumento del valor fotelométrico de tolueno (según norma ASTM D 1618-75). Sin embargo, se ha visto también que a medida que aumenta el valor fotelométrico del tolueno, el módulo del producto aumenta primero y luego disminuye cuando el negro de humo empleado ha sido aglomerado y secado. El incremento de la disminución del rendimiento del producto durante la aglomeración y el secado, es decir, la diferencia entre el rendimiento del producto cuando se emplea negro de humo no aglomerado y el rendimiento del producto cuando se utiliza negro de humo aglomerado, es función del valor fotelométrico del tolueno establecido. Como estos efectos se oponen, el problema es establecer un valor fotelométrico óptimo del tolueno para el negro de humo no aglomerado o floculento que dé lugar a una pérdida mínima de rendimiento cuando el negro de humo aglomerado seco se mezcla con el caucho para preparar el producto.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar un negro de humo de horno seco, aglomerado en forma húmeda que, al mezclarlo con caucho, conserve un valor de rendimiento del producto de caucho de unos 7 kg/cm^2 (100 psi) sobre el valor de rendimiento del mismo caucho, mezclado con un negro de humo estándar de referencia. Otro objetivo de la invención es ofrecer un método para disminuir la pérdida del valor de rendimiento del producto de caucho mezclado con los aglomerados de negro de humo de horno seco, preparado en forma húmeda, en comparación con el producto de caucho

mezclado con negro de humo de horno no aglomerado, seco, tal como se recupera del horno. Otro objetivo suplementario de la presente invención es ofrecer un método para producir aglomerados de negro de humo de horno seco, preparados en forma húmeda que, al mezclarlos con el caucho tengan una pérdida de rendimiento mínima en el producto y cuya pérdida de rendimiento puede predecirse por valoración de propiedades conocidas o medidas, que puedan controlarse fácil y rápidamente en una operación de fabricación de negro de humo comercial. Otro objetivo adicional de la presente invención es ofrecer un método para producir negro de humo aglomerado, seco, que dé lugar a una pérdida mínima de rendimiento del producto. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir aglomerados de negro de humo que pueden reducir al mínimo las pérdidas de rendimiento del producto, previstas por valoración de propiedades conocidas que pueden controlarse fácil y rápidamente en la preparación comercial.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes al seguir la presente Memoria en relación con los dibujos que se acompañan, incluidos a modo de ilustración y que muestran ciertas realizaciones de esta invención.

La figura 1), es un gráfico que ilustra una realización entre el rendimiento expresado en psi del producto cuando se emplea negro suelto en ordenada y el fotómetro del negro suelto (en abscisas). La curva (A) corresponde a 122 CTAB, 108 24M4 DBP; La curva (B) corresponde a 118 CTAB, 102 24 M4 DBP.

La figura 2), es un gráfico que ilustra una relación entre la pérdida de rendimiento expresado en psi del producto (en ordenadas) y el fotómetro del tolueno del negro suelto (en abscisas).

5 La figura 3), es un gráfico que ilustra una relación entre el rendimiento del producto expresado en psi cuando se emplea negro aglomerado (en ordenadas) y el fotómetro del cloroformo del negro suelto (en abscisas).

10 La figura 4), es un gráfico que ilustra una relación entre el rendimiento del producto expresado en psi cuando se emplea negro aglomerado (en ordenadas) y el fotómetro del tolueno del negro suelto (en abscisas).

15 La figura 5), es un gráfico que ilustra una relación del rendimiento del producto expresado en psi empleando negro aglomerado (en ordenadas) y el valor del número N_2SA-I_2 del negro suelto (en abscisas).

20 La figura 6), es un gráfico que ilustra una relación entre el rendimiento del producto y el fotómetro del tolueno del negro suelto (en ordenadas) y entre la pérdida de rendimiento del producto en el secador y el fotómetro del tolueno del negro suelto (en abscisas).

Para ampliación de las figuras, $100 \text{ psi} = 7,03 \text{ kg/cm}^2$.

25 En la producción de negros de humo de horno, como en el sistema de la Patente norteamericana 2.564.700 que se incorpora aquí como referencia, los parámetros del proceso (relación aire-aceite, relación aire-combustible, tipo de hidrocarburo de alimentación o carga, lugar de preenfriamiento, punto de enfriamiento final, etc)
30 pueden modificarse para producir un negro de humo deter-

minado, con ciertas propiedades deseadas. Los métodos de
fabricación de varios negros de humo son bien conocidos
por los expertos en la técnica de preparar negros de hu-
mo. Pueden encontrarse en la norma ASTM D 1765-76, diver-
5 sas propiedades físicas típicas de los negros de humo,
relacionadas por ASTM Designations, tales como N110,
N234, N330, etc. Entre las propiedades físicas del negro
de humo, una propiedad se menciona como estructura (ASTM
D 2414-76 y ASTM 3493-76). La estructura del negro de
10 humo se obtiene o se produce seleccionando los hidrocar-
buros de alimentación adecuados. Los aceites altamente
aromáticos o los aceites con alto Índice de Correlación
de la Oficina de Minas Norteamericana (Bureau of Mines
Correlation Ludex), producen negros de humo de horno de
15 alta estructura; los aceites menos aromáticos producen
negros de humo de horno de baja estructura y añadiendo
sustancias químicas modificadoras de la estructura, tales
como compuestos de potasio, a la reacción productora de
negro de humo, la estructura puede disminuirse, como co-
20 nocen expertos en la técnica.

Otra propiedad física importante del negro de
humo de horno es el área superficial de nitrógeno (N_2SA),
medida por ASTM D 3037-76. El área superficial de nitró-
geno es una medida del área superficial total del negro
25 de humo (dada en metros²/gramo) cuya superficie total
incluye el área impartida a la partícula por el "picado"
de la partícula por un excesivo post-tratamiento. El
área superficial puede modificarse ajustando la relación
aire-aceite, entre otros parámetros del proceso.

30 Otra propiedad física importante del negro de

— [número de horno es el número de adsorción de Iodo, medido
por ASTM D 1510-76. Este valor se da en miligramos de
Iodo (empleando una solución estándar de iodo) adsorbi-
dos en un gramo de negro de humo, mg/g. Este valor está
5 dentro del mismo orden de magnitud que el área superfi-
cial de nitrógeno (N_2SA). El número de iodo indica el
área superficial o el tamaño de partícula del negro de
humo, aunque se ve afectado por otros factores, entre los
cuales está la "química" de la superficie de la partícu-
10 la. El número de iodo se modifica por la relación aire-
aceite en el reactor de negro de humo de horno, el post-
tratamiento, como el preenfriamiento y enfriado, y aná-
logos.

Otra propiedad física de la partícula del negro
15 de humo es el Area Superficial CTAB, dada en metros²/gra-
mos, como se describe en J. Janzen y G. Kraus, Química y
Tecnología del Caucho ("Rubber Chemistry and Technology")
44, 1287 (1971). El valor CTAB representa el área super-
ficial real de la partícula, pero excluyendo el área pro-
20 ducida por el "picado". Para determinar esta propiedad
física se emplea el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)
ya que el picado o microporo es demasiado pequeño para
dejar entrar las moléculas de CTAB.

La diferencia entre N_2SA y CTAB, o $N_2SA-CTAB$ da
25 una representación del picado o superficie de los micropo-
ros.

Otra propiedad física es el Poder Colorante
("Tinting Strength"), determinado por ASTM D 3265-76. El
poder colorante se altera por el área superficial del
30 negro de humo, por la estructura, por la distribución de

tamaño de los agregados y por otros factores, conocidos por los expertos en la técnica.

Otra propiedad del negro de humo es el pH, determinado por ASTM D 1512-75. La postoxidación de la partícula de negro de humo producida, por ejemplo, el aire cargado a la parte aguas abajo del reactor, el aglomerado húmedo con HNO_3 y el secado, etc., disminuyen el pH del negro de humo, como es sabido por los entendidos en la técnica.

Una propiedad física importante del negro de humo es el valor fotelométrico, ASTM D 1618-75 "Decoloración de los Extractibles Toluénicos del Negro de Humo". ("Carbon Black Extractables - Toluene Discoloration").

Un fotelómetro elevado indica bajas cantidades de extractibles toluénicos; un fotelómetro bajo indica altas cantidades de extractibles toluénicos en el negro de humo. El fotelómetro se modifica, entre otros parámetros, por el lugar de enfriamiento en el reactor de negro de humo. El enfriamiento prematuro o preenfriamiento produce valores fotelométricos relativamente bajos, mientras que el enfriamiento tardío produce valores fotelométricos relativamente más altos. Eligiendo los lugares y velocidad de preenfriamiento y enfriamiento adecuados, puede obtenerse el valor fotelométrico deseado.

En lugar de utilizar tolueno según ASTM D 1618-75, se ha empleado también cloroformo para determinar los extractibles por cloroformo. La disolubilidad del cloroformo para el material del negro de humo es distinta que la del tolueno para esos materiales. En la prueba del "fotelómetro" con cloroformo, dos gramos de

negro de humo suelto, seco, se añaden a 50 mililitros de cloroformo en un vaso de precipitados y se mezclan aproximadamente durante un minuto, se cubre con un cristal transparente y se deja a temperatura ambiente (unos 70°F) 21,1 °C, durante cinco minutos, aproximadamente. Luego se filtra la masa y se mide la transmisión de la luz en el filtrado, según ASTM D 1618-76. Se ha establecido empíricamente que

$$\text{Fotómetro Toluénico} = \frac{28 \times \text{Fotómetro Clorofórmico}}{128 - \text{Fotómetro Clorofórmico}}$$

10

En la presente invención puede utilizarse cualquier medio adecuado para producir negro de humo de horno. Durante la reacción de pirólisis, es decir, el contacto del hidrocarburo de alimentación con los gases calientes de combustión, se forman productos de combustión que contienen negro de humo floculento y gases. Después de un tiempo determinado de reacción bajo una serie dada de condiciones de reacción, los productos de la combustión se enfrían, lo que establecerá las propiedades físicas del negro de humo a granel y formará un efluente. Los productos de la combustión se enfrían, por ejemplo, por contacto con un líquido de refrigeración, como el agua, o con un líquido de refrigeración tal como un efluente frío del reactor, o gases de desecho enfriados, de los medios de separación (como un filtro de bolsa), tal como es conocido en el arte. El efluente se sigue enfriando y se recupera de los gases negro de humo suelto o floculento. Los diversos procedimientos de prueba relacionados más arriba se emplearon para ensayar las propiedades físicas del negro de humo y los datos obtenidos que se refieren a esta invención se han

30

tabulado en las seis figuras anteriormente mencionadas.

Entre estas pruebas están: fotelómetro clorofórmico del negro suelto; fotelómetro toluénico del negro suelto, área superficial del nitrógeno (N_2SA) del negro suelto, número de iodo (I_2N_2) del negro suelto, estructura (DBP 24M4) del negro suelto y valor de rendimiento del negro suelto y del negro aglomerado mezclado con caucho (ASTM D 412-75).

El primer paso para disminuir la pérdida de módulo del producto es obtener un negro de humo en partículas (negro suelto) con un fotelómetro toluénico de aproximadamente 45 a aproximadamente 65, que equivale a un fotelómetro clorofórmico de aproximadamente 75 a aproximadamente 92. El fotelómetro puede controlarse seleccionando el emplazamiento de la(s) entrada(s) del frío en el reactor; la producción de negro de humo con un fotelómetro determinado es bien conocida para los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, la patente norteamericana 3.307.911. El enfriamiento prematuro o aguas arriba produce valores fotelométricos más bajos que el enfriamiento tardío o aguas abajo, como es sabido en la técnica. Como se observa en la figura 6), ésta es la parte máxima de la curva de rendimiento del producto, empleando negro de humo aglomerado. De la forma como se utiliza aquí, el rendimiento del producto es el rendimiento del caucho en el que se mezcla en negro de humo aglomerado o suelto, ensayándose el rendimiento según ASTM D 412-75, en el que se emplea un promedio de 30 minutos de vulcanización y 50 minutos de vulcanización en un rendimiento del 300 por cien. Estos límites de valores fotelométricos proporciona

rán un rendimiento de producto, empleando negro de humo seco, aglomerado en forma húmeda que es, por lo menos, de unos 100 psi sobre un Negro Industrial de Referencia, citándose como negro de referencia IRB N^o 4. Tras preparar un negro de humo floculento o suelto con el fotelómetro deseado, el negro de humo floculento se aglomera en una granuladora tal como la expuesto en la Patente norteamericana 3.674.437, empleando un proceso similar al expuesto en la Patente norteamericana 3.493.350, habiéndose incorporado aquí ambas declaraciones a modo de referencia.

En el proceso de granulado es deseable evitar la incorporación de aditivos de aglomeración o elemento de ayuda que puedan dar lugar a la pérdida de rendimiento del producto. Sin embargo, pueden añadirse pequeñas cantidades de éstos, como lignosulfonatos de calcio o sodio, como ayuda de granulación a los aglomerados sin efectos nocivos graves para el rendimiento del producto. Preferiblemente, el negro de humo floculento se aglomera preferentemente empleando un líquido acuoso de aglomeración que si no totalmente, es fundamentalmente agua. Una vez aglomerado el negro de humo, los gránulos se dejan secar en un secador, de acuerdo con un proceso y aparato de secado similar, excepto en lo que se indica más abajo, el referido en la Patente norteamericana 3.168.350, cuyo descubrimiento se incorpora aquí como referencia. El negro de humo aglomerado se seca empleando un gas de purga del horno calentador del secador, estando el gas de purga a una temperatura inferior a 300°F (148,9°C), aproximadamente y preferentemente entre 250°F y 300°F (121,1 y 148,9°C) aproximadamente, conteniendo el gas de purga menos de 8

volúmenes por ciento, aproximadamente, de oxígeno libre y preferentemente entre cero volúmenes por ciento de oxígeno libre y aproximadamente 5 por ciento de oxígeno libre. Un método de secado de este tipo ayuda a disminuir la pérdida de rendimiento del producto.

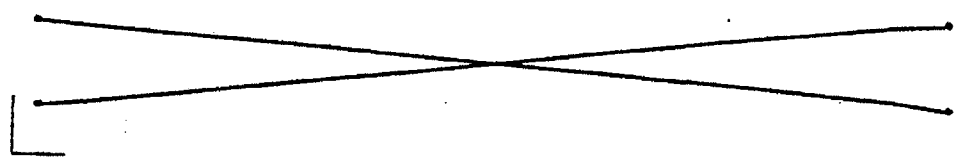
El negro de humo floculento producido en el reactor es preferentemente del tipo al que se alude como negro duro, que tiene un valor N_2SA (área superficial de nitrógeno) entre aproximadamente 75 y 140 metros cuadrados por gramo (m^2/g). El negro de humo preferente tiene un valor N_2SA menos CTAB ($N_2SA-CTAB$) inferior a 10 metros cuadrados por gramo, aproximadamente, y un valor N_2SA menos número de adsorción de $I_2(N_2SA-I_2)$ entre 6 y 20 aproximadamente. La figura 5) ilustra la importancia de los límites deseados del valor N_2SA-I_2 , en los que el valor fotométrico toluénico del negro suelto deseado expuesto más arriba corresponde a los límites deseados del valor de N_2SA-I_2 .

Se hicieron numerosos experimentos para establecer los límites deseados anteriores. Se emplearon dos negros de humo que se identificaron como A y B en los gráficos, siendo el negro B un tipo ASTM N-234. El negro de humo A tenía un valor CTAB de 122 y un valor 24M4 DBP de 108,5; mientras que el negro de humo B tenía un CTAB de 118 y valor 24M4 DBP de 102. El valor DBP 24M4 se ensayó según ASTM D 3493-76.

Los experimentos se realizaron en las siguientes condiciones:

30



	(I) <u>Variables del Proceso, Límites de Valcres para 25 experimentos</u>	
	Aire Tangencial Total, SCF/h.	22.492 a 23.619
	Aire Axial (para enfriamiento de boquilla), SCF/h.,	aproximadamente 1000
	Gas Tangencial (1000 Btu/SCF), SCF/h.	1.478 a 1.556
5	Temperatura del Aire, °F	600 a 730 (315 a 388°C)
	Aceite de Alimentación, Gal/h.,	31,6 a 33,8 (430,4 a 460,4 m ³ /h)
	Límites de Ebullición del Aceite, °F	600 a 100 aproximadamente (315 a 538°C aprox.)
	BMCI	126
10	Densidad, 60°F (15,5°C), Lb/gal.,	8,95 (1,073 kg/l)
	Temperatura del aceite, °F	450 aprox. (230°C aprox)
	Lugares Preenfriamiento, pulgadas ^(a)	14 a 30 (35,5 a 76,2 cm)
	Agua 100°F (538°C) gal/h.,	16,7 a 51,2 (227,5 a 697,3 m ³ /h)
15	Punto de Enfriamiento Primario o final, pulgadas	60 (152,4 cm)
	Agua 100°F (538°C) gal/h.,	0 a 29,1 (0 a 396,3 m ³ /h)
	(a) Medido en la tubería de entrada del reactor o en la cara aguas abajo de la sección o zona de precombustión.	
	(II) <u>Producto Negro de humo</u>	
20	Producción de Negro de Humo, Lbs/gal.	4,04 a 4,54 (0,484 a 0,544 g/cm ³)
	<u>Propiedades del Negro de Humo (no aglomerado)</u>	
	Límites del Fotelómetro Toluénico	33 a 86
	Límites del Fotelómetro Clorofórmico	71 a 98
25	Nº I ₂ , miligramos/g, Límites,	89,6 a 132
	N ₂ SA, metros ² /g., Límites,	117,8 a 142,9
	CTAB, metros ² /g., Límites,	116 a 132
	Color, Límites	120,8 a 127,4
30		

Propiedades del Negro de Humo, Aglomerado en Húmedo y Secado(b)

	Límites del Fotelómetro Toluénico	24 a 100
	Límites del Fotelómetro Cloro fórmico	75 a 99
5	Nº de I ₂ , miligramos/gramo, Límites	100 a 146,3
	N ₂ SA, metros ² /gramo, Límites	117 a 209,8
	CTAB, metros ² /gramo, Límites	1157 a 130,5
	Color, Límites	120,5 a 130,4
	24M4 DBP, cc/100 g., Límites	104,2 a 112,7
10	Estructura, DBP (no comprimido) cc/100 g., Límites (ASTM D 2414-76)	113,9 a 149,9
	(b) Aglomerado con agua; y en algunos ensayos con agua que contenía lignosulfonato cálcico.	

(III) Aparatos Empleados para Producir Negro de Humo

(Ver norteamericana 2.564.700)

Sección de Precombustión

15	Diámetro, pulgadas	15 (38,1 cm)
	Longitud, pulgadas	4 (10,16 cm)

Sección de Reacción (Nº Venturi)

	Longitud, pulgadas	60 (152,4 cm)
	Diámetro, pulgadas	4 (10,16 cm)

20 El humo floculento se recuperó del filtro a la velocidad de 140 lib/h. (63,5 kg/hora) y se aglomeró en húmedo, teniendo el granulador una concha de 10 pulgadas de diámetro (25,4 cm) por 48 pulgadas de longitud (121,9 cm), con agujas montadas helicoidalmente en una columna giratoria, empleando agua sola y agua con hasta el 1,7% en peso de lignosulfonato cálcico, a 100°F (37,8°C);

25 las RPM de la columna eran 400; el "tiempo de aglomeración" unos 3 minutos; la relación agua/negro de humo de 1 a 1 en peso.

30

==...==

SECADOR

El secador de secado continuo tenía 18 pulgadas de diámetro (45,7 cm), 12 pies de longitud (3,657 m) y funcionaba a una temperatura de 275°F (135°C), para dar como resultado el 0,1% en peso de agua en los gránulos secos. El contenido de agua está preferentemente por debajo del 0,5% en peso de los gránulos secos. El gas de purga tenía aproximadamente 8 volúmenes por ciento de oxígeno y el tiempo de secado fué de 15 minutos a 20 minutos. Se cargaron en el secador aproximadamente 280 libras (127 hg) por hora de gránulos húmedos.

NEGRO DE HUMO

El caudal natural fué el caucho empleado en la fórmula de la mezcla de caucho-negro de humo utilizada para las pruebas de rendimiento que se llevaron a cabo según ASTM D 412-75.

Los experimentos anteriores proporcionaron datos que fueron sometidos a un análisis de regresión para dar las siguientes fórmulas, que se emplearon para realizar las curvas de las figuras 1-6. En las ecuaciones se emplean las siguientes abreviaturas:

(U) = Negro de humo no aglomerado.

(P) = Negro de humo aglomerado.

Mod = Rendimiento del producto.

Tol = Fotelómetro toluénico.

Chl = Fotelómetro clorofórmico.

Mod(U) = $-3,22 \text{ CTAB} + 19,1 \times 24M4 \text{ DBP} + 2,3 \text{ Tol (U)} + 441$

Mod Loss = $-0,29 \text{ CTAB} - 5,1 \times 24M4 \text{ DBP} + 0,217 \text{ Tol}^2(\text{U})$

$- 21,8 \text{ Tol}(\text{U}) + 1153$

Mod (P) = $- 2,93 \text{ CTAB} + 24,2 \times 24M4 \text{ DBP} - 0,217 \text{ Tol}^2(\text{U})$

$$+ 24,1 \text{ Tol(U)} - 712$$

$$\text{Mod (P)} = - 4,28 \text{ CTAB} + 20,06 \times 24M4 - 1,17 (N_2SA(U) - I_2NO(U))^2 + 31,54 (N_2SA(U) - I_2NO(U) + 342,7$$

$$\text{Tol} = \frac{28 (\text{Chl})}{128 - \text{Chl}} \text{ (conversión del fotelómetro clorofórmico a tolúenico)}$$

5

La figura 1) muestra que el rendimiento del producto, empleando negro suelto, aumenta a medida que el valor de fotelómetro toluénico del negro suelto aumenta (y, en consecuencia, el valor del valor del fotelómetro clorofórmico). La figura 2) muestra que hay una pérdida de rendimiento del producto a medida que aumenta el valor del fotelómetro toluénico (y, en consecuencia, el valor del fotelómetro clorofórmico) del negro suelto. Se observa que la pérdida de rendimiento del producto aumenta muy rápidamente con un aumento del fotelómetro. La pérdida de rendimiento del producto expresada en ordenadas en la figura 2) es el rendimiento del producto empleando negro aglomerado mezclado en el caucho. La figura 3) muestra que hay un valor óptimo del rendimiento del producto máximo cuando se fabrica el producto de mezcla de caucho empleando negro aglomerado que tiene un valor fotelométrico clorofórmico del negro suelto de aproximadamente 83 a 88. La figura 4) es similar a la figura 3), siendo la ordenada el valor fotelométrico toluénico del negro suelto, en lugar del valor fotelométrico clorofórmico y muestra, además, un valor de rendimiento del producto óptimo o máximo empleando el negro aglomerado que tiene un valor fotelométrico toluénico del negro suelto de aproximadamente 52 a 62. La figura 5) muestra el rendimiento del producto, para el

10

15

20

25

30

477918

producto formado con negro de humo aglomerado, a una función del área superficial del nitrógeno menos el número de adsorción de iodo del negro no aglomerado y que el módulo del producto tiene un valor óptimo o máximo a un N_2SA-I_2 de aproximadamente 12 a 15.

La figura 6) es el gráfico más ilustrativo de la invención. Muestra la importancia de elegir un valor fotométrico toluénico adecuado (por ejemplo aproximadamente 75) del negro suelto para producir un producto, empleando negro aglomerado, que tenga una mínima pérdida de rendimiento. La curva superior (1) muestra una relación lineal entre el rendimiento del producto, empleando negro suelto y un valor de fotómetro toluénico de negro suelto, ilustrando que el rendimiento del producto aumenta a medida que aumenta el valor de fotómetro del tolueno. Sin embargo, la curva (2) muestra que hay un valor máximo de rendimiento que se obtiene cuando el negro aglomerado en húmedo y seco se mezcla con caucho donde el rendimiento del producto aumenta hasta (aproximadamente 141 atmósferas -2075 psi-) un valor máximo para un valor fotométrico del tolueno de 57 aproximadamente, medido en el negro suelto, tras lo cual, el rendimiento del producto (negro aglomerado en caucho) comienza a disminuir a medida que el valor fotométrico toluénico del negro suelto aumenta. La curva (4) ilustra la diferencia entre los valores en la curva "negro suelto" del rendimiento del producto y la curva "aglomerado" del rendimiento del producto, mostrando cómo aumenta el efecto de la pérdida de rendimiento del producto en el secador (negro aglomerado) con un valor fotométrico del tolueno creciente del ne-

TEXTO DE LAS FIGURAS

- Figura 1) - Abscisas: Fotelómetro toluénico del negro suelto
 Ordenadas: Rendimiento del producto empleando negro suelto, psi.
- Figura 2) - Abscisas: Fotelómetro toluénico del negro suelto.
 Ordenadas: Pérdida de rendimiento del producto
 Rendimiento del producto empleando negro suelto.
 Rendimiento del producto empleando negro aglomerado psi.
- Figura 3) - Abscisas: Fotelómetro clorof-órmico del negro suelto.
 Ordenadas: Rendimiento del producto empleando negro aglomerado. PSI.
- Figura 4) - Abscisas: Fotelómetro toluénico del negro suelto
 Ordenadas: Rendimiento del producto empleando negro aglomerado. PSI
- Figura 5) - Abscisas: Número N_2SA-I_2 del negro suelto.
 Ordenadas: Rendimiento del producto empleando negro aglomerado. Psi.
- Figura 6) - Abscisas: Fotelómetro toluénico del negro suelto
 Ordenadas: Rendimiento del producto, Psi (parte izquierda)
 (1) Negro suelto.
 (2) Gránulos
 (3) (Negro de referencia)
 (4) Pérdida de rendimiento en el secador
 (5) Pérdida de rendimiento del producto en el secador, Psi (parte derecha, ordenadas)
 (6) La cota expresa un valor de 100 psi (7 kg/cm^2)

REIVINDICACIONES:

1). Procedimiento para la producción de negro de humo aglomerado por acumulación de negro de humo floculento, empleando un líquido acuoso de aglomeración, produciendo así gránulos húmedos de humo, secando los gránulos húmedos de negro de humo y recuperando los gránulos secos de negro de humo, caracterizado porque:

- a) el negro de humo floculento empleado se establece con un valor fotométrico del tolueno dentro de los límites de 45 a 65 (correspondiente a un fotómetro del cloroformo dentro de los límites entre 78 y 90) y
- b) los gránulos húmedos se secan a una temperatura inferior a 300°F (148,9°C) y en un ambiente que contiene menos de 8 vol.% de oxígeno libre.

2). Procedimiento, según la reivindicación 1), en el que dicha producción de gránulos se realiza mediante las fase operativas siguientes:

- a) introducción axial de un hidrocarburo de alimentación, normalmente líquido, en un reactor de negro de humo que tiene el interior resistente a las altas temperaturas, definiendo una sección de precombustión ampliamente cilíndrica y alineada axialmente con ella, una sección cilíndrica de reacción, más estrecha,
- b) introducción tangencial de gases de combustión calientes, obtenidos por combustión de un combustible hidrocarburo, con oxígeno libre en dicha zona de precombustión en cantidades y condiciones suficiente para convertir por pirólisis al menos una parte de dicho hidrocarburo de alimentación en negro de humo,
- c) conversión de al menos una parte de dicho hidrocarburo

- [de alimentación en negro de humo formando un humo que
contiene carbón.
- d) enfriamiento de dicho humo que contiene carbón,
e) filtrado de dicho humo enfriado, que contiene carbón
5 para obtener negro de humo floculento,
f) aglomeración de dicho negro de humo floculento por agi-
tación de una mezcla de un líquido aglomerante acuoso
y dicho negro de humo floculento para obtener gránulos
húmedos de negro de humo,
10 g) secado de dichos gránulos húmedos de negro de humo me-
diante contacto con un gas caliente para obtener grá-
nulos secos de negro de humo, y
h) recuperación de dichos gránulos de negro de humo, ca-
racterizándose dicho proceso porque el citado enfria-
15 miento del referido humo que contiene negro de humo se
controla para dar un negro de humo floculento que tie-
ne un fotelómetro de tolueno dentro de los límites de
45 a 65 (correspondientes a un fotelómetro de clorofo-
mo de 78 a 90), y
20 que dicho gas caliente tienen una temperatura inferior
a 300°F (148,9°C) y contiene menos de 8 vol.% de oxí-
geno libre.

3). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) ó 2), caracterizado porque dicho líquido
25 aglomerante acuoso está sustancialmente libre de aditivos.

4). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, en el que dicho negro de humo flo-
culento se caracteriza por una o más, y especialmente to-
das las propiedades siguientes: un área superficial de
30 [nitrógeno comprendido entre 75 m²/g y 140m²/g, un valor]

N₂SA-CTAB inferior a 10 m²/g, y un número de adsorción
N₂SA-I₂ comprendido entre 6 y 20.

5). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NEGRO
DE HUMO AGLOMERADO POR ACUMULACION DE NEGRO DE HUMO FLOCU
LENTO".

Todo según queda expuesto y reivindicado en la
presente Memoria, que consta de veintitres hojas foliadas
y mecanografiadas por una sola cara, y 5 hojas de dibujos
que con la misma se acompañan.

MADRID, 21 de Febrero de 1.979.

P.A.

Modesto F. P. S.
P. A.

10

15

20

25

30

FIG. 1

477918

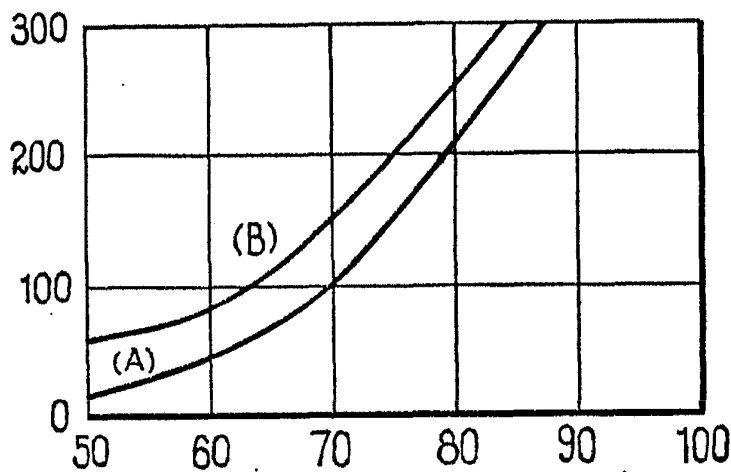
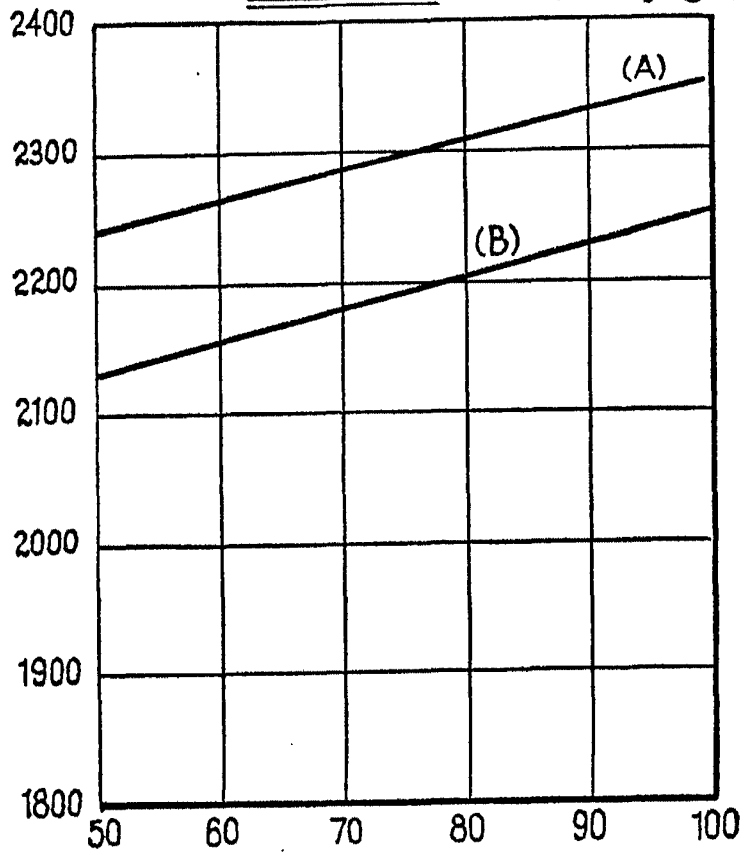


FIG. 2

MADRID, 21 FEB. 1979

Madroga Polo
P. P.

ESCALA VARIABLE

477918

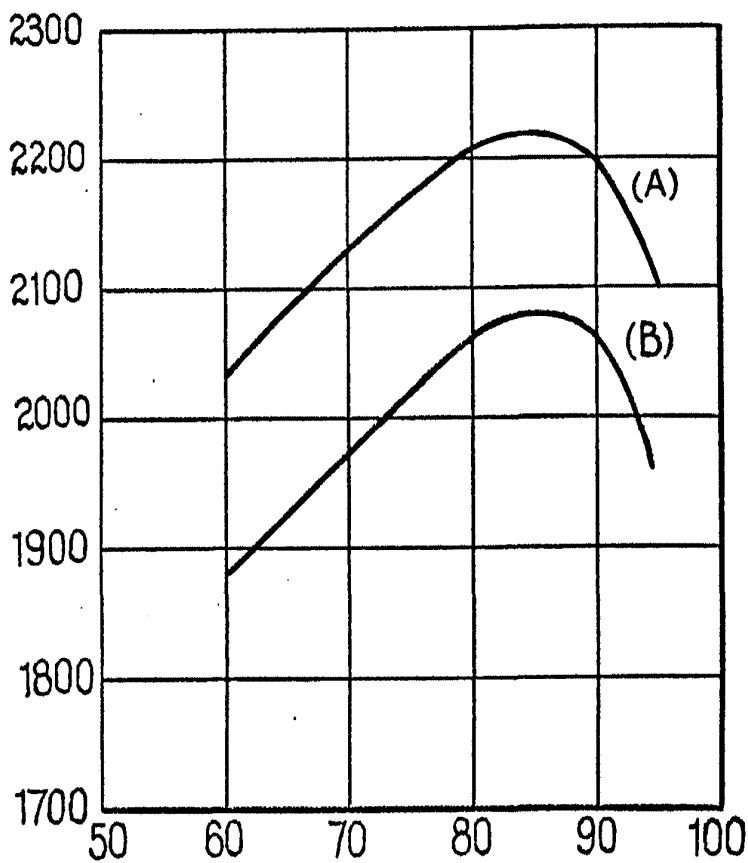


FIG. 3

MADRID, 21 FEB. 1979

Modesto Polo
P. P.

ESCALA VARIABLE

477918

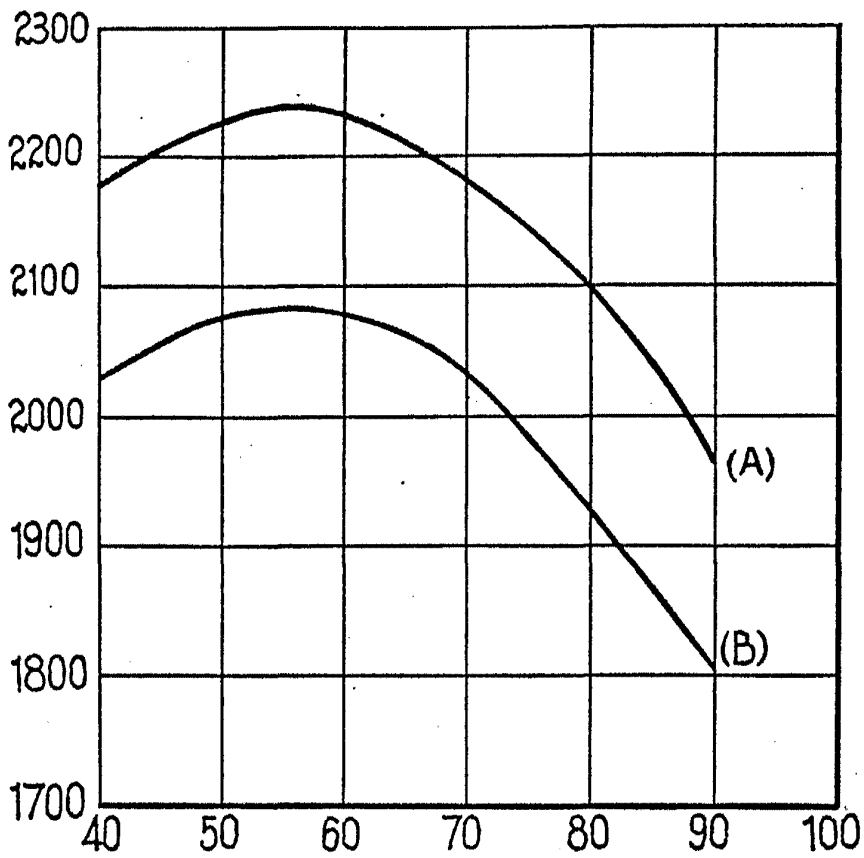


FIG. 4

MADRID, 21 FEB. 1979

Modesta Polo
P. F.

ESCALA VARIABLE

477918

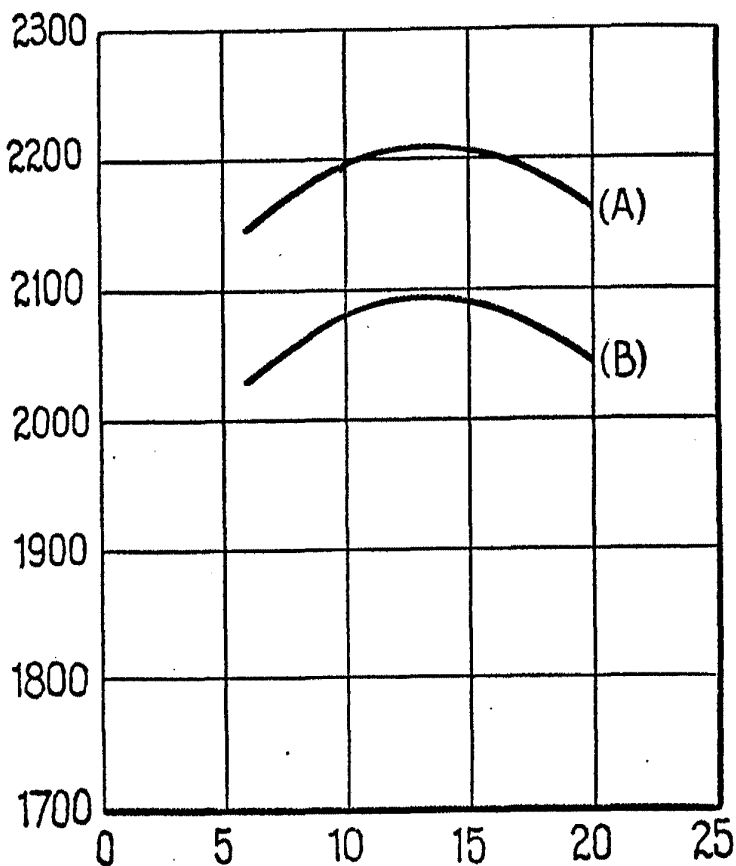


FIG. 5

MADRID, 21 FEB. 1979

Modesto Polo
P. P.

ESCALA VARIABLE

477918

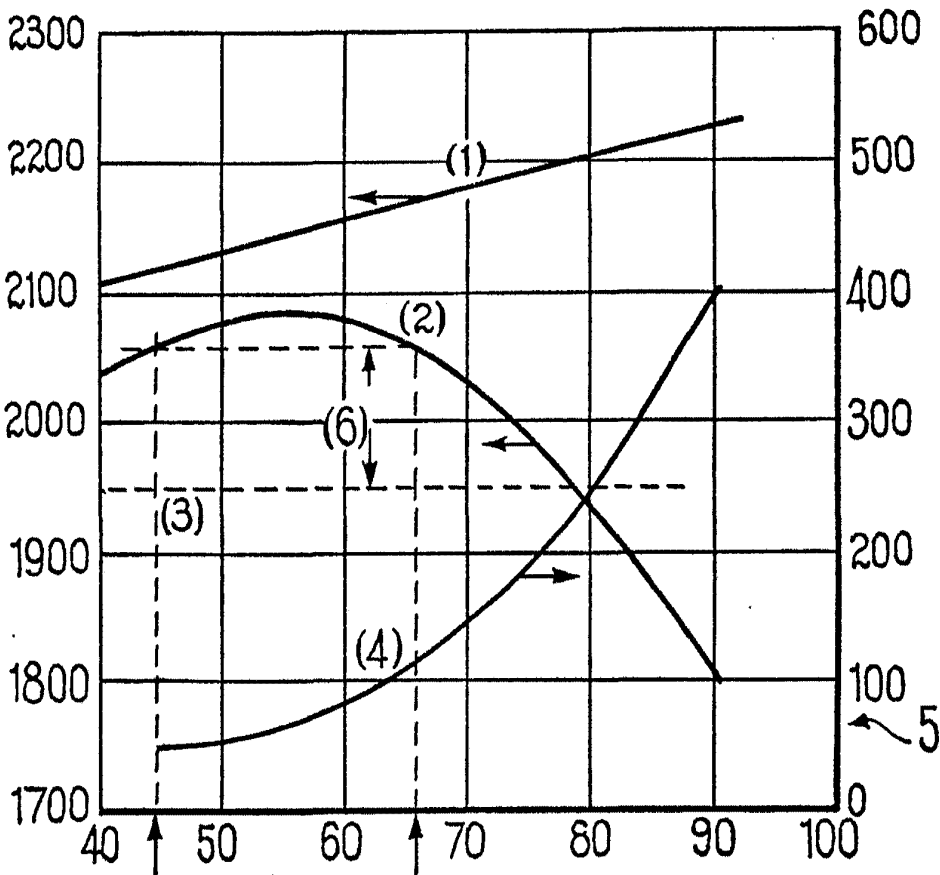


FIG. 6

MADRID, 21 FEB. 1979

Modesto Polo
P. P.

ESCALA VARIABLE