



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	483602	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	23-8-79	

PATENTE DE INVENCION

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

A1 483.602 - C10L 1/32

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
950.347	11-10-78	ESTADOS UNIDOS
CADUCADO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10L 1/04; C10L 1/12	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE COMBUSTIBLE HIDROCARBURICO LIQUIDO.

71 SOLICITANTE (S)
ASHLAND OIL, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1401 Winchester Avenue - Ashland, Kentucky 41101 - ESTADOS UNIDOS.

74 INVENTOR (ES)
LEONARD HUGHES; KENNETH R. ROBINSON y MARVIN L. DEVINEY.

73 TITULAR (ES)

72 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

RESUMEN

Se describe un combustible hidrocarbúrico líquido de elevado contenido de carbono en el que carbono particulado tal como negro de carbón, que tiene grupos o componentes orgánicos unidos a las superficies del mismo, se dispersa en un combustible hidrocarbúrico líquido. También se describe un método de hacer el combustible hidrocarbúrico líquido de elevado contenido de carbono en el que los componentes orgánicos se polimerizan por injerto al negro de carbón dispersado en un combustible hidrocarbúrico líquido.

5

10

SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud es una continuación de la solicitud estadounidense, también en tramitación, número de serie 521.050, presentada el 5 de noviembre de 1974, que era continuación parcial de la solicitud estadounidense, entonces en tramitación, número de serie 335.243 ahora abandonada.

15

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a combustibles líquidos para propulsar aviones, cohetes y análogos. Se refiere más específicamente a combustibles líquidos que contienen partículas de carbono finamente divididas dispersadas en los mismos.

20

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

El desarrollo de los estatorreactores ha mostrado que a medida que aumenta su gama, se requieren combustibles propulsores de mayor valor térmico volumétrico (calor de combustión por unidad de volumen). Generalmente los valores térmicos volumétricos de los combustibles hidrocarbúricos líquidos aumentan al aumentar las relaciones de carbono a hidrógeno de los combustibles y al aumentar las densidades.

25

30

En la técnica anterior se ha propuesto incrementar el conte-

1 nido de carbono y las densidades de los combustibles hidro-
carbúricos líquidos, y consiguientemente sus valores térmicos
volumétricos, dispersando en ellos carbono finamente dividido,
tal como negro de carbón o grafito en polvo. Se han realizado
5 estudios sobre negros de carbón suspendidos en dichos com-
bustibles hidrocarbúricos tales como keroseno, decalina y
tetralina. En algunos de dichos estudios se han utilizado
agentes gelificantes, tales como un jabón aluminico de
ácido isooctanoico o el material de nombre comercial CX 3487
10 propiedad de Dow Chemical Company, para mantener dispersado
el negro de carbón en el combustible hidrocarbúrico. Sin
embargo, dichas mezclas de negro de carbón en combustibles
hidrocarbúricos presentan un notable aumento de la viscosidad
en comparación con el combustible hidrocarbúrico líquido solo.
15 También se han investigado combustibles líquidos que contienen
aluminio o boro particulados para incrementar su valor
térmico volumétrico. Sin embargo, los óxidos metálicos
formados al quemar dichos combustibles han interferido con
la eficiencia de los motores y han demostrado que dichos
20 combustibles sólo tienen aplicabilidad limitada.

Pasando ahora a otras consideraciones, los estudios
sobre el negro de carbón han demostrado que los grupos o
polímeros hidrocarbúricos pueden unirse mediante enlaces de
carbono a carbono a las superficies de las partículas de
25 negro de carbón. La Patente estadounidense 3.043.708 des-
cribe un método en el que grupos hidrocarburo pueden unirse
a las superficies de las partículas de negro de carbón utili-
zando agentes alquilantes y catalizadores Friedel-Crafts.
Se dice que dichos negros de carbón modificados son útiles
30 para reforzar las composiciones de caucho. Otros estudios

1 sobre el negro de carbón han mostrado que varios monómeros
pueden polimerizarse por injerto en partículas de negro de
carbón. Por ejemplo, cuando se añade estireno a negro de
carbón y se polimeriza térmicamente, se obtiene un producto
5 de reacción de polímero de estireno injertado sobre la
superficie de las partículas de negro de carbón.

Un objeto primario de esta invención es facilitar
un combustible hidrocarbúrico líquido que contiene partículas
de carbono dispersadas y que tiene un elevado valor térmico
10 volumétrico. Otro objeto de esta invención es facilitar un
método para hacer un combustible hidrocarbúrico líquido que
contiene partículas de carbono dispersadas y que tiene un
elevado valor térmico volumétrico. Otro objeto más de esta
invención es facilitar un método de incrementar la estabilidad
15 del negro de carbón dispersado en un combustible hidrocarbú-
rico líquido que contiene partículas de carbono dispersadas.
Otro objeto es facilitar un combustible del tipo descrito
que tiene un punto de vertido rebajado y viscosidades redu-
cidas en comparación con las mezclas de combustible líquido
20 y negro de carbón de la técnica anterior.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un combustible hidrocar-
búrico que consta esencialmente de un hidrocarburo combus-
tible líquido, que tiene dispersadas en el mismo partículas
25 de negro de carbón a cuyas superficies se unen químicamente
grupos hidrocarburo o se polimerizan por injerto grupos polí-
mero. La composición del combustible de esta invención también
puede contener residuo catalizador y/o autopolímeros del
material monómero que forman el polímero injertado, pero
30 éstos no son componentes esenciales de la composición.

1 . Esta invención se refiere además a un método de
preparar un combustible hidrocarbúrico de elevado contenido
de carbono en el que se mezclan negro de carbón particulado,
un monómero injertable polimerizable y un iniciador de poli-
5 merización en un medio combustible hidrocarbúrico líquido
y la mezcla resultante se reacciona en condiciones de tempe-
ratura y presión adecuadas para realizar la polimerización
por injerto de una porción al menos del monómero añadido al
negro de carbón.

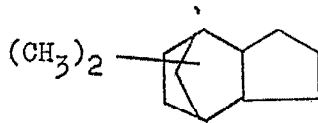
10 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Aunque en la siguiente descripción se pone énfasis
en composiciones de combustible hidrocarbúrico líquido-
negro de carbón-polímero injertado y en un método de pre-
pararlas, el alcance de la invención también incluye compo-
15 siciones que comprenden combustibles hidrocarbúricos líquidos
y negro de carbón, uniéndose a las superficies de éste último
radicales hidrocarburo. Los radicales hidrocarburo pueden
unirse utilizando reacciones de Friedel-Crafts, Grignard, u
otras convencionales, así como reacciones del tipo de poli-
20 merización tales como las reacciones Ziegler-Natta, aniónicas,
catiónicas, inducidas por radiación, e iniciadas por peróxido.

COMBUSTIBLE HIDROCARBURICO LIQUIDO

El componente hidrocarbúrico líquido puede ser
cualquier hidrocarburo líquido combustible. Los líquidos
25 hidrocarbúricos preferidos son los que tienen una elevada
densidad y elevada relación de carbono a hidrógeno tales
como keroseno, el JP-5, RP-1, o combustibles Shelllyne,
decalina o tetralina. "JP-5", "RP-1" y "Shelllyne" son
marcas comerciales de Shell Oil Company de mezclas de dímeros
30 no saturados de biciclo (2.2.1) hepta-2, 5-dieno. Un líquido

1 hidrocarbúrico preferido es un dímero hidrogenado de metil-
ciclopentadienos que tiene la estructura siguiente:



NEGRO DE CARBON

En el combustible hidrocarbúrico líquido puede dispersarse una amplia variedad de negros de carbón. Estos incluyen negros térmicos de varios tamaños de partículas, negros de hornos, y negros de canales. Los negros de hornos utilizables incluyen las clases denominadas superabrasión, gran abrasión, extrusión rápida, fino, y grado animal de varios tamaños de partículas. Las clases de negros de canales utilizables son las de tratamiento medio, tratamiento fuerte y conductores. También puede usarse negro de carbón producido a partir de acetileno y los diversos negros grafitados. Los negros de menor tamaño de partículas quemarán fácilmente pero tenderán a incrementar la viscosidad de la mezcla resultante de combustible-negro de carbón, mientras que el negro de carbón de mayor tamaño de partículas incrementará menos la viscosidad en concentraciones correspondientes pero no quemará de forma tan rápida. Por consiguiente por lo general habrá que elegir un negro de carbón de un tamaño intermedio de partículas para optimizar las características de combustión y viscosidad de la mezcla resultante de negro de carbón-hidrocarburo líquido.

Un negro de carbón preferido es un negro semirreforzante (SRF) que tiene las siguientes propiedades:

ASTM N^o N-754
Adsorción de yodo, mg/gm 20-27

30

1	Tinte	188-200
	Adsorción de FDB, cc/100 gm	54-62
	Ceniza, %	0,75 máximo
	Residuo de 30 mallas, %	0,001 máximo
5	Residuo de 325 mallas, %	0,050 máximo

MONOMERO

El monómero a polimerizarse por injerto en las partículas de negro de carbón puede ser alguno de los actualmente comercializados. Se cree que el mecanismo de la polimerización por injerto consta de dos fases. En la primera fase, se polimerizan las moléculas del monómero para formar una cadena de polímeros. Después, el extremo reactivo de la cadena de polímeros se une a la superficie del negro de carbón. Consiguientemente, el monómero seleccionado deberá ser el que produzca un polímero injertado con negro de carbón deseado que tenga radicales hidrocarburo compatibles con el componente de combustible hidrocarbúrico en el que se dispersa el negro de carbón. Específicamente, los monómeros que pueden usarse incluyen ésteres vinílicos, ésteres de ácidos acrílico y acrílico sustituido, e hidrocarburos polimerizables que contienen un radical hidrocarburo que sea compatible con el componente de combustible hidrocarbúrico líquido. Otros monómeros utilizables incluyen monómeros de dieno tales como isopreno y butadieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, e hidrocarburos cíclicos que contengan insaturación múltiple (conjugada o no conjugada). Los monómeros ideales serán los que contengan radicales similares al componente de combustible hidrocarbúrico líquido tales como dímeros vinílicos hidrogenados de metilciclopentadienos, hidrocarburos vinílicos tipo Shellydyne (mezclas de dímeros

1 de biciclo (2.2.1) hepta-2,5-dieno no saturados sustituidos
con vinilo), cuban vinílico (compuestos sustituidos con vinilo
de pentaciclo (4.2.0.02,50.3,80.4,7) octano), y binor-S
vinílico (compuestos sustituidos con vinilo de heptaciclo
5 (5.5.1.12,6.14,12.19,11.03,5.08,10) tetradecano).

Los monómeros específicos que pueden usarse son metacrilato de laurilo, 1,2 dihidronaftaleno, y antraceno y fenantreno hidrogenados vinilados, parcialmente hidrogenados.

CATALIZADORES

10 Los catalizadores que pueden usarse son los usados tradicionalmente como iniciadores de radical libre tales como peróxidos e hidroperóxidos, pinacoles, iniciadores de iones metales de transición. Más específicamente, los catalizadores que pueden usarse son 2,2'-axobisisobutironitrilo denominado
15 comúnmente AIBN y 1,3-difeniltriaceno denominado a continuación DPT. De éstos se prefiere el catalizador DPT porque tiene mayor semivida y puede usarse a mayores temperaturas de 100 a 200°C. La temperatura de trabajo del catalizador AIBN es 60 a 80°C.

20 Según el peso global del negro de carbón, hidrocarburo líquido y monómero polimerizado en la composición de combustible final, la cantidad de negro de carbón deberá ser entre aproximadamente 5 y aproximadamente 70 por ciento por peso, la cantidad de hidrocarburo líquido entre aproxi-
25 madamente 30 y aproximadamente 93 por ciento por peso y el monómero entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15 por ciento por peso. Los órdenes preferidos de peso de dichos componentes oscilan entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70 por ciento por peso de negro de carbón, entre apro-
30 ximadamente 30 y aproximadamente 50 por ciento de hidrocarburo

1 líquido y entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 por
ciento por peso de monómero.

La cantidad de catalizador incorporada en la mezcla
dependerá en parte del catalizador particular usado. Cuando
5 se usan los catalizadores AIBN o DPT, se usan entre aproxi-
madamente 1 y aproximadamente 5 partes por peso del cataliza-
dor por 100 partes por peso de monómero.

METODO DE PREPARAR COMPOSICIONES DE
HIDROCARBURO LIQUIDO-NEGRO DE CARBON-

10 POLIMERO INJERTADO

La temperatura y presión a las que reaccionan el
negro de carbón, monómero y catalizador son las usadas en
general en las reacciones de polimerización ordinarias y
oscilarán desde aproximadamente 50 a aproximadamente 150°C
15 y desde aproximadamente 0 a aproximadamente 20 psig.

Al combinar el negro de carbón, combustible hidro-
carbúrico líquido, monómero y catalizador una nueva carac-
terística del método de mezclar dichos componentes es que
el negro de carbón, monómero y catalizador se añaden y reac-
cionan directamente en el combustible hidrocarbúrico líquido.
20 No se requiere ninguna fase intermedia en la que reaccionen
primero el negro de carbón y el monómero y después se añadan
al hidrocarburo líquido.

En un método preferido de combinar los componentes
25 se añaden el negro de carbón, el monómero y el catalizador
en las proporciones deseadas al combustible hidrocarbúrico
líquido. Los materiales combinados se agitan a temperatura
ambiente lo suficiente para dispersarlos uniformemente por
el líquido hidrocarbúrico. Después se calienta la mezcla
30 a la temperatura necesaria para polimerizar el monómero. El

1 tiempo necesario para completar la reacción varía pero se
ha usado un periodo de sólo dos horas. Después de terminarse
la reacción, la mezcla se enfría y está lista para usarse
como combustible.

5 Sin embargo, si se desea, el negro de carbón-
polímero injertado pueden formarse separadamente del combus-
tible hidrocarbúrico líquido y después combinarse con y
dispersarse en el combustible hidrocarbúrico líquido.

10 Se piensa que el monómero reacciona de dos formas
diferentes. Hay una reacción de autopolimerización (homopoli-
merización) en la que las moléculas de monómero se enlazan
unas con otras formando un homopolímero del monómero. La
segunda reacción es aquella en la que las cadenas de polímeros
crecientes reaccionan con las partículas de negro de carbón
15 para formar polímero injertado. Como ideal la reacción debe
realizarse de forma que se maximice la formación de polímeros
injerados con el negro de carbón y que se minimice la for-
mación de homopolímeros.

20 En algunos casos es deseable pretratar el negro
de carbón con un tratamiento de desgasificación. Esta fase
consiste en someter el negro de carbón a vacío (2 a 5 mm
de mercurio) y elevada temperatura (140 a 150°C) durante un
periodo de tres horas aproximadamente. Dicho tratamiento
elimina humedad y oxígeno y mejora la actividad del negro
25 de carbón para unir radicales hidrocarburo.

EJEMPLO 1

A 106,6 gramos de combustible hidrocarbúrico líquido
(de nombre comercial Shellldyne) se añadieron en una mezcladora
65 gramos de un negro de carbón térmico. Después de mezclar
30 los dos componentes, se obtuvo una dispersión tixotrópica de

1 1,27 gms/ml de densidad y que contenía 33,7 por ciento por peso de negro de carbón. Se apartó dicha mezcla, denominada muestra A, con el fin de usarse como muestra de control y comparación.

5 Después se preparó una segunda dispersión usando la misma proporción de negro térmico e hidrocarburo líquido. Mientras la segunda dispersión estaba todavía en la mezcladora, se añadieron 300 mg de catalizador DPT agitándose continuamente, y después 21,5 g de monómero de metacrilato
10 de laurilo. Se mantuvo a temperatura ambiente una porción de la mezcla resultante, denominada muestra B. El resto, denominado muestra C, que pesaba 117 gramos, se sacó y calentó durante la noche (15 horas aproximadamente) a una temperatura de 100°C en un recipiente cerrado. La comparación visual de esta última mezcla, la muestra C, con la
15 muestra a la que no se había añadido monómero, la muestra A, y la muestra que contenía monómero no polimerizado, la muestra B, demostró definitivamente que la muestra C calentada y polimerizada tenía la viscosidad más baja (comparable al
20 aceite para motores a temperatura ambiente) mientras que las dos primeras muestras A y B eran extremadamente viscosas. Dicha viscosidad inferior indicó que la polimerización por injerto del metacrilato de laurilo se había producido en presencia del portador de combustible hidrocarbúrico líquido.
25 La composición calculada de las muestras B y C era 55,2 por ciento de Shellydyne, 33,7 por ciento de negro de carbón, y 11,1 por ciento de monómero y polímero respectivamente.

EJEMPLO II

30 A 184 gramos de un dímero hidrogenado de metilciclopentadieno (de nombre comercial RJ-4) se añadieron 113

1 gramos del mismo carbón térmico que el usado en el Ejemplo I
y se mezclaron para formar una mezcla tixotrópica que conte-
nía 38 por ciento de negro. Se sacó para control y compara-
ción una porción de dicha mezcla (106 gramos), denominada
5 muestra D. A los 191 gramos restantes de la mezcla se añaa-
dieron 23,6 g de metacrilato de laurilo y 330 mg de catali-
zador DPT agitándolos. La cantidad de catalizador añadida
corresponde a 1,4 partes por 100 partes por peso de monómero.
Las cantidades de negro de carbón, hidrocarburo líquido RJ-4,
10 metacrilato de laurilo, y catalizador DPT mezclados corres-
ponden a las mismas relaciones de peso que en el Ejemplo I.
Después de mezclar todos estos componentes, se sacó una
porción de muestra, denominada muestra E, y el resto, deno-
minado muestra F, se calentó durante la noche en un reci-
15 piente cerrado a 110°C. Por el examen visual realizado al
día siguiente se observó que la muestra polimerizada F
tenía una viscosidad considerablemente inferior a la de la
muestra de comparación original D y la muestra no polimeri-
zada E. La viscosidad medida de la muestra E era 6940 cen-
20 tipoises y la de la muestra F era solamente 300 centipoises.
La composición calculada de las muestras E y F era 55,2 por
ciento de dímero, 33,8 por ciento de negro de carbón y 11,0
por ciento de monómero según el peso global de estos tres
componentes.

25 Los calores de combustión medidos de las muestras
A, C, D y F fueron los mostrados en la tabla siguiente. Los
valores dados para Shellydyne y RJ-4 sin adición de negro de
carbón son los indicados en la literatura. Los valores cal-
culados de las mezclas de combustible líquido-negro de carbón-
30 monómero-polímero injertado no incluyen el calor de combustión

1 del monómero y polímero injertado incluidos, mientras que los valores experimentales sí lo incluyen.

		Valor térmico, BTU por galón (3,785 l)	
		Calculado	Experimental
5	Shellldyne-- sin adición de negro de carbón		162.000
10	Shellldyne-- con adición de negro de carbón y sin adición de monómero (muestra A - 37,5% de negro de carbón por peso)	178.500	183.000
15	Shellldyne-- con polímero injertado y negro de carbón (muestra C - 33,7% de negro de carbón, 11,1% de monómero, y 55,2% de Shellldyne)	176.000	173.700
20	RJ-4 -- sin adición de negro de carbón		142.000
25	RJ-4 -- con adición de negro de carbón y sin adición de monómero (muestra D - 38% de negro de carbón por peso)	161.500	166.600
30	RJ-4 -- con polímero injertado y negro de carbón (muestra F - 33,8% de negro de carbón, 11,0% de monómero y 55,2% de combust. RJ-4)	159.000	165.100

1 Aunque se han expuesto ejemplos específicos de la presente invención, debe entenderse que tienen fines ilustrativos solamente. En consecuencia, la presente invención sólo debe limitarse por las reivindicaciones siguientes.

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

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de combustible hidrocarbúrico líquido que comprende formar una
10 mezcla de desde 5 a 70 por ciento por peso de negro de carbón en polvo, desde 30 a 93 por ciento por peso de un hidrocarburo combustible líquido y un monómero seleccionado del grupo que consta de un éster vinílico, un éster de ácido acrílico, un dieno acílico y un dieno cíclico en la que dicho monómero
15 constituye desde 2 a 15 por ciento por peso del peso total de dicha mezcla, calentar la mezcla agitándola a una temperatura de desde 60 a 120°C en presencia de un iniciador de polimerización de radical libre.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el
20 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE COMBUSTIBLE HIDROCARBURICO LIQUIDO.

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

Madrid 23 de agosto de 1979
BERNARDO UEGRIA
P.D.

