

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C09C 1/50

(45) 공고일자 1985년 12월 18일
(11) 공고번호 특 1985-0001782

(21) 출원번호	특 1982-0002106	(65) 공개번호	특 1983-0010152
(22) 출원일자	1982년 05월 14일	(43) 공개일자	1983년 12월 26일
(30) 우선권주장	264, 186/81 1981년 05월 15일 미국(US)		
(71) 출원인	캐보트 코오포레이션 사무엘 비이 · 코코 주니어 미합중국 매사추세츠주 보스턴시 하이 스트리트 125		
(72) 발명자	프랭크 알 · 윌리엄스 미합중국 매사추세츠주 퀘퀴시 벨레뷰 로오드 245 로날드 시이 · 허어스트 미합중국 텍사스주 팜파시 체스트너트 스트리트 1819		
(74) 대리인	김영무, 이세진		

심사관 : 송재근 (특자공보 제1123호)

(54) 카아본 블랙의 제조 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

카아본 블랙의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 충전재, 강화제, 안료 및 이와 유사한 것들과 같이 여러 가지 중요한 용도를 갖는 파아네스 블랙류(furnace blacks)의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 설명하자면, 본 발명은 표면적이 보통 카아본 블랙보다 더 크고 더욱 경제적인 양질의 카아본 블랙을 제조하기에 적합한 파아네스법(furnace process)에 관한 것이다. 일반적으로, 이들 카아본 블랙류의 제조방법은 탄화수소 공급원료를 절대 온도 1255.37. K 이상의 내장된 변이 대역 내에서 분해 및(또는) 불완전 연소시켜서 카아본 블랙을 생성하는 파아네스법이다. 상기 변이 대역으로부터 방출되는 기체에 혼합된 카아본 블랙은 이 분야에서 통상적으로 사용되는 적당한 수단에 의하여 냉각 및 수집된다.

따라서, 본 발명의 가장 중요한 목적은 개선되지 않은 종래의 기술에 의해서 제조된 카아본 블랙보다 표면적인 더욱 큰 카아본 블랙을 제조하는 신규하고도 개선된 방법을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 예컨대 고무, 플라스틱, 잉크, 전도기구 등의 용도에 적합한 카아본 블랙을 제조하기 위한 개선된 파아네스법을 제시하고자 하는 것이다.

본 발명의 기타의 목적과 작용 효과 및 특징들은 이하의 본 발명의 상세한 설명과 특허 청구의 범위를 고려할 때 이 분야에 숙련된 사람들에게 분명하게 될 것이다.

본 발명에 따르면 전술한 본 발명의 목적들은 예컨대, 미합중국 재발행 특허 제28,974호에 기재되고 특허 청구된 것과 같은 카아본 블랙을 제조하기 위한 변형법 또는 단계법을 변형시킴으로써 달성된다. 그러한 단계법은 고온의 기상 연소 생성물 유동체가 형성되는 최초로 마련된 1차 연소 대역과, 고상 유동체 또는 간섭 분류(干涉噴流) 형태의 액상 탄화수소 공급 원료가 상기 기상 연소 유체에 실질적으로 교차 투입되는 2차 대역 또는 변이 대역, 그리고 급냉 처리로 반응을 종료시키기 전에 카아본 블랙이 형성되는 반응 대역인 3차 대역으로 이루어진다.

이 단계법의 변형은 원소 형태 또는 화학적 결합 형태인지의 여부에 관계 없이 칼슘, 바륨 및 스트론튬으로 구성된 군 중에서 선택된 첨가물의 첨가가 부수된다. 단계화 또는 대역화된 본 발명 방법에 있어서, 그 첨가물은 변이 대역 내의 원료 투입 지점보다 더 멀리 하부로 내려가지 않은 지점에서 그 공정류(工程流)내에 투입되어야 한다는 것이 필수적이다. 공지 기술, 예컨대 미합중국 특허 제3,408,165호와 제3,413,093호/[일본국 특허 공고(소)44-13,365호]는 카아본 블랙 생성 공정에 있어서 유사한 물질들의 사용을 인정하고 있으나, 이 공지 기술 역시 그 반응 대역에의 그러한 물질 첨가의 필요성을 환기시킨 바 있다. 이것은 본 발명 방법에 있어서 원료가 투입되는 지점에서 벗어난 것이며, 제3단계 공정에 해당한다. 반면에, 후술하는 실시예들로부터 명백해지는 바와 같이, 본 발명 방법을 성공적으로 이행하기 위해서는 그 물질은 그 반응 대역 전에 첨가되어야 한다는 사실이 밝혀지게 되었다.

첨가물의 첨가량은 여러 가지 요인에 의해서 좌우된다. 예컨대, 요구되는 카아본 블랙의 형태, 생산

량, 첨가물의 종류 및 기타의 여러 가지 요인들이 물질의 첨가량에 영향을 준다. 첨가물의 유효성은 그 물질을 더 투입하는 것이 비경제적이라는 정점에 도달될 때까지 양의 증가에 따라 증대된다는 사실을 알게 되었다. 어쨌든, 첨가물의 첨가량은 본 발명 방법으로 하여금 정규의 표면적 이상의 표면적을 갖는 카아본 블랙을 생성하거나 또는 증가된 생산량만큼 더 경제적으로 카아본 블랙을 생성하는데 충분한 양이다. 앞으로 설명될 일련의 실험예들은 카아본 블랙제조 공정에 있어서, 첨가물의 적절한 첨가량은 사용된 원료의 약 0.0026내지 약 0.0264gm-mole/범위인 것으로 설정하였다.

반응을 급냉 종결시킨 다음에, 카아본 블랙은 이 공업 분야에서 공지된 방법, 예를 들면 백 필터(bag filter)를 단독 사용하거나 또는 이 백 필터를 갖춘 사이클론(cyclones)을 사용하는 방법으로 수집된다.

표면적이 큰 블랙류를 제조하는 본 발명의 방법을 실시함에 있어서 다음의 조작이 관찰된다. 카아본 블랙을 생성시키는 액상 탄화수소 원료는 실질적으로 152.40m/초 이상의 평균 선속도로 하향류 방향으로 흐르는 미리 형성된 고온의 연소 기체의 유동류 중에 횡방향으로 주입된다. 이 공급 원료는 침투가 달성되고 그에 따라 반응기의 카아본 형성 대역의 벽면에 코우크스 형성을 예방하기에 충분한 정도로 연소 기체 유동류의 외주변으로부터 간섭 분류의 형태로 연소 기체 중에 도입된다. 그러나, 이 경우, 원료는 골고루 혼합된 첨가물을 함유하는 미리 형성된 연소기체 연소 생성물의 유동류 중에 주입하거나, 또는 첨가물과 함께 주입된다. 앞에서 언급한 바와 같이, 적절한 위치에서 주입된 첨가물의 존재는 본 발명 방법의 성공적인 조작에 중요한 점이다. 이 특징은 조작시킬 변형법 또는 이 명세서에 기재된 방법으로 하여금 표면적이 큰 카아본 블랙의 생성을 초래하거나 더욱 경제적으로 표준품의 생성을 초래한다.

본 발명의 카아본 블랙 제조에 채용되는 고온의 연소 기체를 마련함에 있어서는 적당한 연소실 내에서 액상 및 기상 연료 및 적절한 산화제 유동류, 예컨대 공기, 산소 공기와 산소의 혼합 기체를 반응시킨다. 고온의 연소 기체를 발생시키기 위하여 연소실 내에서 산화제 유동류와 반응시키기에 적합한 연료 중에는 수소, 일산화탄소, 메탄, 아세틸렌, 알코올류, 케로센과 같이 쉽게 연소될 수 있는 기상, 증기상 또는 액상 유동류가 있다. 그러나, 탄소함유 성분이 많은 연료, 특히 탄화수소를 이용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 예컨대, 천연 가스 및 변성 또는 강화 천연가스와 같이 메탄 성분이 풍부한 유동류는 여러 가지 탄화수소 기체 및 액체, 그리고 에탄, 프로판, 부탄 및 펜탄 유분을 포함하는 정제 부산물, 연료유 등과 같이 고함량의 탄화수소를 함유하는 기타 유동류와 마찬가지로 우수한 연료이다. 이 명세서에서 기재한 바와 같이, 1차 연소란 일산화탄소와 물을 생성하기 위하여 제1단계 탄화수소의 완전 연소에 이론상 필요한 산화제의 양에 대한 변형법의 제1단계에 사용된 산화제의 양을 나타낸다. 이러한 방식으로, 높은 선속도로 유동하는 고온의 연소 기체의 흐름이 발생된다. 더욱이, 연소실과 반응실의 압력 차이는 1.0p.s.i(6.9kPa) 이상, 가급적이면 약 1.5(10.3kPa) 내지 10(69kPa)p.s.i인 것이 바람직하다. 이러한 조건하에서, 카아본 블랙을 생성하는 액상 탄화수소 원료를 소정의 카아본 블랙 제품으로 변환시키는 데 충분한 에너지를 갖는 기상 연소 생성물의 유동류가 생성된다. 그 결과, 제1차 연소 대역으로부터 방출되는 연소 기체 유동류는 절대 온도 1588.71. K 이상, 바람직하게는 1922.04. K 이상의 온도에 달하게 된다. 고온 연소 기체는 이 연소 기체를 레이퍼지거나 또는 공지의 벤츄리 드로트(venturi throat)에 의하여 한정시킬 수 있는 직경이 작고 내포된 변이단계 내에 도입시킴으로써 가속된 높은 선속도에 따라 하향류 방향으로 강제 송출된다. 이 단계를 본 발명에서는 2차 단계라고 부르는데, 이곳에서 원료가 고온 연소 기체의 유동류 중에 강제 도입된다.

더욱 상세히 설명하자면, 연소 기체가 고속 유동중이고 최소한 1.0p.s.i 이상의 기체 운동학적 두부가 있는 제2단계에서는, 적당한 액상의 카아본 블랙 생성용 탄화수소 원료는 초기의 침투를 달성하기에 충분한 압력하에 연소 기체 내에 도입되므로, 고온 연소 기체와 액상 탄화수소 원료의 고속 혼합 및 전단(剪斷)이 보장된다. 이 주변 조건의 결과, 액상 탄화수소는 신속히 분해되어 고수율로 카아본 블랙으로 변환된다.

이 반응조건하에서 용이하게 휘발될 수 있는 탄화수소 원료로서 본 발명에 사용하기에 적절한 것은 아세틸렌, 올레핀류(에틸렌, 프로필렌, 부틸렌), 방향족류(벤젠, 톨루엔, 크실렌)와 같은 불포화 탄화수소, 일정의 포화 탄화수소, 그리고 케로센류, 나프탈렌류, 테르펜류, 에틸렌 타르류, 방향족 순환 원료 등등과 같은 휘발성 탄화수소가 있다. 액상 원료는 대항하는 분류가 부딪히도록 연소 기체의 유동류의 내부 대역 또는 중심부, 그러나 깊이 얇은 곳에 충분히 침투하는 복수 개의 작은 간섭 분류 형태로 고온 연소 기체의 유동류의 외주변이나 내주변 또는 이들 양쪽으로부터 실질적으로 횡방향으로 도입된다. 본 발명을 실시함에 있어서, 탄화수소 원료는 소정의 침투 작용을 달성하기에 충분한 주입압력하에서 0.01 인치(0.25mm) 내지 0.15인치(3.81mm), 바람직하게는 0.02인치(0.51mm) 내지 0.06인치(1.52mm)의 직경을 갖는 복수개의 오리피스를 통하여 액상 원료를 강제 송출시킴으로써, 액체의 간섭류로 하여 용이하게 도입시킬 수 있다.

상기 변형법의 제3단계는 카아본 블랙 생성 반응이 급냉에 의한 반응 종료 전에 일어나도록 충분한 체류 시간을 허용하는 반응 대역의 설비를 포함한다. 각 경우에 체류 시간은 특정 조건 및 특정의 소망하는 카아본 블랙에 좌우된다. 카아본 블랙 생성 반응이 소정의 기간 동안 진행된다면, 그 반응은 1조 이상의 분무 노즐을 사용하여 물 등의 급냉 액체를 분무시킴으로써 종결된다. 카아본 블랙이 현탁되어 포함되어 있는 고온 유출 기체는 이 때 카아본 블랙을 냉각, 분리 및 수집하는 단계가 공지의 방법으로 수행되는 하향류를 통과 하게 된다. 예컨대, 기체의 유동류로부터의 카아본 블랙의 분리는 침전기, 사이클론 분리기, 백 필터 또는 이들을 조합시킨 것 등의 공지된 수단에 의하여 용이하게 수행된다.

이상에서 언급한 바와 같이, 전술한 공정의 실시는 정규의 표면적보다 큰 표면적을 가지 파아네스 블랙의 생성을 가져오거나, 또는 첨가물을 공정의 필수 조작으로 포함할 때에는 증대된 수율로 표준 카아본 블랙의 생성을 가져 온다. 소정의 효과를 가져 오는 것은 그 공정에 대한 첨가물의 첨가에만 있는 것이 아니라, 오히려 그 물질이 도입되는 공정류 중의 위치에 있다는 사실이 다시 강조된다. 더욱 상세히 말하자면, 그 첨가물질은 공급 원료가 주입되는 위치보다 더 멀리 하부로 내려가지 않

은 지정에서 공정류에 투입되어야 한다. 첨가물은 잘 알려진 카아본 블랙 공정 제어 물질인 칼륨을 투입공 또는 공급 원료 투입용으로 마련된 것과 동일한 투입공을 통하여 투입하는 것이 바람직하다. 더우기, 그 첨가물이 1차 연소기체 유동류 내에 투입되지 않고 제3대역 또는 반응실에 투입되는 경우에는, 표면적이나 생산량이 있어서 소기의 개선이 달성되지 않는다. 본 발명의 실시예에 있어서, 증가된 생산량은 일정 등급의 카아본 블랙을 제조하기 위하여 일정의 공정에 투입된 공급 원료의 비율의 향으로 하여 데이터에 나타난다.

다음의 시험법은 본 발명에 의하여 제조한 카아본 블랙의 분석학적 및 물리학적 성질을 평가하는 데 사용된다.

요오드 표면적

카아본 블랙의 요오드 표면적은 다음 방법에 따라 측정하며 단위 그램당 평방 미터(m²/g)의 단위로 나타낸다. 카아본 블랙 시료를 기체가 빠져 나가도록 헐겁게 덮을 수 있는 덮개가 있는 사이즈 0의 자기질 도가니에 넣고 절대 온도 1199.82. K에서 7분간에 걸쳐 휘발 또는 소성시킨다. 도가니와 내용물을 데시케이터내에서 냉각시키고, 이어서 소성된 카아본 블랙의 상층의 약 6.35mm 깊이까지 제거하여 경사(傾瀉)시킨다.

도가니 내에 잔류하는 카아본 블랙으로 부터 얻은 시료를 정확도 0.1mg까지 칭량한 다음, 11.29cm²의 오일 시료병에 옮겨 놓는다. 300 내지 750m²/g범위의 표면적을 가질 것으로 기대되는 카아본 블랙에 대해서 적합한 시료 규격은 0.1g이지만, 750m²/g의 표면적을 갖는 카아본 블랙에 대해서 적합한 시료 규격은 0.05g이다. 카아본 블랙 시료를 함유하는 병에 0.047N의 요오드 용액 40ml를 첨가한다. 병 덮개를 덮은 다음, 내용물을 매분 120 내지 260회의 속도로 10분간 진탕시킨다. 이 결과 얻은 용액을 맑은 용액이 얻어질때까지 1200 내지 2000rpm의 속도로 즉시 원심 분리하는 데, 통상 이 경우에는 1 내지 3분이 소요된다. 원심 분리한 직후, 요오드 용액 25ml를 분취하고, 여기에 1% 전분 용액 수적을 종말점 지시약으로 가하고, 0.0394N 티오황산나트륨 용액을 사용하여 이 티오황산 용액 1적이 청색을 무색으로 변화될 때까지 적정한다. 맹검 시료(블랭크)로서 0.047N요오드 용액 40ml를 진탕시키고 원심 분리하여 카아본 블랙 함유 용액에 대하여 위에서 실시한 방법과 동일한 방법으로 적정한다. 요오드 표면적(S.A)은 m²/g으로 나타낼 때 다음 공식에 따라 계산한다.

$$S.A. = \frac{10(B-T)-4.57}{1.3375}$$

상기 식에서, B는 맹검 시료의 적정량이고, T는 시료의 적정량.

[프탈산 디부틸(DBP)흡착가]

입상 형태의 카아본 블랙의 DBP 흡착가는 ASTM 시험법 D2414-76의 방법에 따라 측정한다.

[착색률]

카아본 블랙 시료의 착색률은 ASTM D3265-76a법에 따라 공업용 착색 대조 블랙에 대하여 측정한다.

[카아본 블랙의 pH값]

적당한 에를렌마이어 플라스크에 입상 카아본 블랙 시료 5g과 증류수 50ml을 가한다. 카아본 블랙을 함유한 물의 혼합물을 전열판 상에서 비등점까지 가열하고 건고 현상이 나타나지 않도록 10분간 계속하여 서서히 비등시킨다. 그 결과 생성된 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 정밀도 ±0.05 pH 단위를 갖는 유리 및 칼로멜 전극이 장비된 pH 미터를 사용하여 그의 pH를 측정한다. 카아본 블랙의 pH를 측정하기 전에, 그 pH 미터를 pH 4.0의 완충 용액과 pH 7.0의 완충 용액에 대하여 보정 조작을 행한다.

[요오드 흡착가]

이것은 ASTM D-1510-70 법에 따라서 측정한다.

본 발명은 아래의 실시예에 따라 더욱 용이하게 이해될 것이다. 물론, 이 분야에 숙련된 자들에게는 본 발명에 대해 여러 가지 다른 형태가 있다는 것이 명백한 사실이지만, 이들 실시예는 본 발명의 목적을 어느면에서든 제한하려는 것이 아니라 단지 최선의 실시 상태를 예시할 목적으로 제시된 것 이라는 것을 인식하여야 한다.

[실시예 1-13]

아래의 실시예 1-13의 일련의 공정에서는, 적당한 반응 장치가 사용되는데, 이 장치는 연소 기체 생성 반응물, 즉 연료와 산화제를 별도의 유동류로서 또는 미리 연소시킨 기상 반응 생성물로서 1차 연소 대역에 공급하기 위한 공급수단과, 카아본 블랙 생성 탄화수소 공급 원료와 그 장치에 하양 도입시킬 연소 기체의 양자를 공급하기 위한 공급 수단 및 그 연소 기체 내에 첨가물을 투입하기 위한 투입 수단이 갖추어져 있다. 이 장치는 금속과 같은 적절한 재료로 구성될 수 있으며, 내화 절연체를 구비하거나 또는 물 등의 재순환 액체와 같은 냉각 수단으로 둘러싸여 있어도 좋다. 그 밖에도, 이 반응 장치에는 온도 및 압력 기록 수단, 분사 노즐과 같은 카아본 블랙 생성 반응 급냉 종결 수단, 카아본 블랙 냉각 수단 및 다른 불필요한 부산물로부터 카아본 블랙을 분리하여 회수하는 수단이 장비되어 있다.

이 실시예에서 이용되는 장치를 더욱 상세히 설명하자면, 제1단계는 공급원료 투입 전에 실질적으로 완전히 예정된 연소율을 달성할 수 있도록 이용된다. 적당한 버너로서는 길이 1080mm에 대하여 직경이 508mm인 내장된 반응기가 제공되는데, 상기 반응기는 다음 260mm의 길에 걸쳐 직경 406mm의 원추형으로 좁아진다. 제1대역 또는 버너부에 연결된 것은 직경 135mm 및 길이 279mm인 변이 대역이

라 부르는 제 2 대역이다. 액상 원료가 필요한 만큼의 오리피스를 통하여 간섭분류로서 투입되는 것은 이 대역이다. 원료는 연소 기체 유동류 내에 대한 적절한 침투도를 보장하기에 충분한 조건하에서 투입하여야 반응기 내에서의 코오크스의 생성 문제를 피할 수 있다. 그리하여, 이 결과로 생성되는 고온 기체 유동류는 카아본 블랙이 형성되는 반응 대역인 제 2대역으로 유입된다. 이 대역은 반응의 종결 지점까지 연결되어 있다. 이 경우에 있어서, 그 반응 대역은 직경이 152mm 및 길이는 1219mm이다. 1차 연소 기체 유동류 내에 첨가물이 투입되는 이 공정에 있어서, 투입 지점은 공급 원료가 투입되는 지점의 1219mm 상부에 출구가 위치하는 프로브(probe)에 의하여 또는 공급 원료가 투입되는 지점이다. 비교의 목적으로, 반응부에 도입되는 첨가물의 투입 공정은 공급 원료 투입 지점의 229mm 하부에 출구가 위치하는 프로브를 사용하여 수행하였다.

이 일련의 공정에서 사용된 천연가스는 용적%로 나타낸 다음의 조성을 갖는다. N₂-1.90 ; C₁-94.51 ; CO₂-0.53 ; C₂-2.52 ; C₃-0.38 ; i-C₄-0.07 및 n-C₄-0.008. 더우기, 천연가스 1m³를 완전 연소시키기 위해서는 9.56m³의 공기를 필요로 한다. 실시예 10과 13외에 이들 모든 일련의 공정에서 사용된 공급원료는 엑손 아르(Exxon R)인데, 이것은 수소 함량이 7.95 중량%, 탄소 함량이 88.9%, 황 함량이 2.7 중량%, 질소 함량이 0.12 중량%, 탄소에 대한 수소의 비가 1.07이고, 또 288.71. K에서의 API 중력이 -0.9, 288.71. K에서의 비중(ASTM D287)이 1.08, 327.59. K에서의 SSU 점도가 597,372.04. K에서의 SSU 점도가 69.8, BMDI 값이 125, 아스팔트 함량이 3.5중량%인 연료이다. 본 실시예 계열 10과 13의 공정에 대해서, 공급 원료는 엑손 오일 아르(Exxon Oil R)인데, 이것은 수소 함량이 8.13 중량%, 탄소 함량이 88.8 중량%, 황 함량이 2.6중량%, 288.71. K에서의 API 중력이 -0.2, 28871. K에서의 비중이 1.078, 288.71. K에서의 비중이 1.078, 327.59. K에서의 SSU 점도가 561, 372.04. K에서의 SSU 점도가 67.9, BMDI 값이 123, 아스팔트 함량이 219중량%인 연료이다.

실시예 1-13에 따른 본 발명의 방법 및 그 방법으로부터 제조되는 생성물에 관한 더 자세한 설명은 다음의 표 1 및 표 II에 나타나 있다. 실시예 1-13 전체에서 공급 원료는 크기가 각각 0.4064mm인 6개의 오일 림(oil tip)을 통하여 주입한다.

[표 1]

실 시 예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
원료 주입율, mt/s	57.7	69.6	60.7	57.7	57.8	71.4	58.0	57.5	71.9	57.2	57.9	64.5	75.1
원료 주입 압력, kPa (계이지)	3723	5378	3999	3723	3585	5585	3585	3723	5792	3723	3756	4551	9240
원료 온도, K	444	439	451	447	447	439	439	447	433	450	447	447	450
연소 공기, 표준 Nm ³ /s	0.624	0.624	0.621	0.624	0.621	0.621	0.624	0.624	0.624	0.622	0.630	0.630	0.622
천연 가스, 표준 m ³ /s	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0722	0.0722	0.0712
중산황, gm물 /100g	—	0.0062	0.0071	0.0075	0.0075	0.0060	—	0.0075	0.0060	0.0150	0.0037	0.0034	0.0082
공급원료 주입지점에 대한 위치 분주입 위치, m	—	비어던 1.2192	과아네 0.2286	비어던 1.2192	과아네 0.2286	비어던 1.2192	—	오일주 1.2192	오일주 1.2192	비어던 1.2192	오일주 1.2192	오일주 1.2192	비어던 1.2192
공급원료 주입에 대한 길이, m	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
입영온도, °K	811	811	811	811	811	811	811	811	811	1083	1083	1033	1066
입자인소율, %	119.2	119.9	119.4	119.9	119.4	119.4	118.3	118.3	118.3	120.8	117.1	117.1	120.8
중성소율, %	60.2	54.6	58.7	60.6	60.3	54	59.7	60	53.4	61.6	59.7	56.6	61
과량의 산소, 표준 Nm ³ /scc	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393	0.0393
연소공기중 산소 용량, %	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	2.57	2.57	2.57
공기 온도, K	661	661	668	661	664	664	655	655	655	666	664	664	666

[표 2]

각 실시예에 있어 카아본	공정 표면적, m ² /g	요오드 표 흡착성, m ² /g	차 색 유 보	DBP, 보본성 ml/100g	각 실시예에 있어 카아본	공정 표면적, m ² /g	요오드 표 흡착성, m ² /g	차 색 유 보	DBP, 보본성 ml/100g
1	456	—	—	—	7	444	134	—	140
2	495	—	—	—	8	564	140	—	152
3	474	—	—	—	9	434	146	—	148
4	555	142	154	—	10	588	—	—	—
5	468	142	150	—	11	516	—	—	156
6	435	146	149	—	12	450	—	—	149
					13	477	—	—	—

상기 각 표에 기재된 데이터는 본 발명의 다수의 발견을 나타내고 있다. 가능한 한 면밀하게 수행된 각 공정 간에 여러 가지 비교를 이끌어내었다. 예컨대, 실시예 1의 실시예 4 및 6과의 비교시, 초산칼슘의 버어너 내 투입은 블랙류의 표면적을 크게 증가시키거나, 그 공정에 투입될 수 있는 공급 원료의 비율의 증가로 측정되는 바와 같이, 일정의 블랙류의 생산량을 증대시킨다는 것을 알게 된다.

실시예 7, 8 및 9를 비교함으로써, 공급 원료 주입 위치와 동일한 위치에 첨가물을 투입하면 초산칼슘의 첨가와 동일한 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 더욱 구체적으로 말하자면, 실시예 7 및 8을 검토해 보면, 본 발명의 방법에 의하여 표면적의 상당한 증가가 달성된다는 것을 알 수 있다. 실시예 9와 실시예 7의 데이터를 비교해 보면, 본 발명 방법에 의하여 생산량 증대를 달성할 수 있다는 것을 알 수 있다.

실시예 4 및 5를 비교해 보면, 동량의 초산칼슘을 버어너 또는 파아네이스에 첨가할 때 얻게 되는 효과를 보여 주고 있다. 이들 데이터를 검토하면, 표면적에 있어서 현저한 차이가 나타난다는 것을 쉽게 알 수 있다. 더우기, 파아네이스에 초산칼슘을 첨가하는 실시예 5는 표면적과 생산량의 양면에서 초산칼슘이 가해지지 않는 비교 실시예 1과 본질적으로 동등한 공정 효과를 가져온다. 이와 같은 사실은 버어너에 본질적으로 비슷한 양의 초산칼슘 첨가가 파라네이스에의 첨가에 비해 생산량을 증대시키는 실시예 2 및 3을 비교할 때에도 역시 나타난다.

초산칼슘의 첨가량을 변화시킴으로써 초래되는 효과를 측정하기 위해서는, 실시예 1, 11, 8, 4 및 10을 비교해 보아야 할 수 있다. 그러한 비교의 결과, 블랙류의 표면적은 다량의 초산칼슘이 첨가될 때에도 여전히 증가된다는 사실이다. 그러나, 각각의 상황에 있어서 비용에 대한 상대적인 성능 개선 문제를 고려해 보아야 한다. 실시예 1, 12, 6, 9 및 13의 데이터를 비교함으로써, 역시 초산칼슘의 첨가량 증가에 따라 일정 등급의 블랙의 생산량이 증가된다는 사실이 나타난다. 그러나, 여기서 다시 각각의 경우에 초산칼슘의 사용 비율은 성능 개선에 대한 균형을 이루지 않으면 안된다.

[실시예 14 및 15]

다음의 두 실시예 14와 15는 실시예 11-13의 카아본 블랙보다 더 작은 더 작은 표면적을 갖는 카아본 블랙의 제조시에 나타나는 유사한 효과를 예시하기 위한 것이다. 두 실시예 14와 15에서, 반응 용기는 직경 160mm 및 길이 221mm의 변이 대역 및 상이한 반응 대역을 갖는다는 것을 제외하고는, 실시예 1-13에서 사용된 것과 같다. 여기서 사용된 반응 대역은 직경 229mm 및 길이 343mm의 부분에 이어 직경 343mm 및 2286mm의 부분으로 구성되고, 이 때 이것은 직경 457mm 및 길이 1181mm의 부분 및 마지막으로 직경 686mm 및 길이 914mm의 구역에 개구된다.

실시예 14 및 15를 실시함에 있어서, 공급 원료로서는 샴록유(Shamrock oil)가 사용되는데, 이것은 수소 함량이 8.42중량%, 탄소 함량이 91.2중량%, 탄소에 대한 수소의 비(H/C) 1.10, 황 함량이 0.5 중량%, 아스팔트 함량이 4.8중량%, 288.71. K에서의 API 중력이 1.6, 288.71. K에서의 비중(STM D287)이 1.063, 327.59. K에서의 SSU 점도(STM D88)가 386.7, 372.04. K에서 SSU 점도가 56.5 및 BMCI 값이 117인 연료이다.

이들 실시예에서 사용된 천연 가스는 다음의 용적비의 성분으로 이루어진다. N₂-6.35 ; CO₂-0.152 ; C₁-90.94 ; C₂-2.45; C₃-0.09 ; i-C₄-0.018 ; n-C₄-0.019. 더우기, 1표준 ℓ의 천연가스를 완전 연소시키는 데에는 9.10 표준 ℓ의 공기를 필요로 한다. 아래 표 III에 더욱 상세한 데이터를 기재하였다. 특히, 버어너 상부에서의 질산칼슘 투입은 연료유 주입 증가량에 의해 측정된 바와 같이, 일정의 카아본 블랙의 생산량을 크게 증대시킨다는 사실을 알게 될 것이다.

[표 3]

실 시 예	14	15
연소 공기, 표준 상태 m ³ /s	0.707	0.707
질산칼슘, gm-몰/l -원료	--	0.0135
천연 가스, 표준 상태 m ³ /s	0.0415	0.0415
공급 원료, ml/s	117.8	168.2
오일 덩, 수/크기, mm	4×1.0414	4×1.3208
오일 압력 kPa(게이지)	1448	1034
칼슘, gm/100	0.1057	--
오일 주입에 대한 금병, mm	4834	4834
공기 예비 가열, °K	644	914
일차 연소율, %	188.5	188
중여소율, %	40.7	30.3
공급 원료 예비 가열, °K	505	505
금병 온도, °K	1065	1033
공기/기체	17.2	17.1
요오드가, 과립체	158	160
DBP, 과립체, ml/100g	112	112
착색론, 과립체, %	107.8	109.6

[실시에 16-18]

다음의 실시예 16, 17 및 18에서는, 역시 본 발명이 표면적이 큰 블랙류를 제조하는 데 유용하다는 사실을 보여준다. 여기서도, 반응기의 버너 상부에서 영화칼슘을 투입하면 카아본 블랙의 표면적 증가 또는 생산량 증대가 일어난다.

실시에 16, 17 및 18을 실시함에 있어서, 반응기는 실시예 1-15에서 사용된 것과 같은 버너부로 이루어진다. 그러나, 변이 대역은 직경이 135mm, 길이가 221mm이고, 파아네스부는 길이가 6706mm, 직경이 914mm이며, 여기에 길이가 1524mm, 직경이 686mm인 부분 및 마지막으로 길이가 1524mm, 직경이 457mm인 부분이 이어진다.

이들 실시예의 일련의 공정에서 사용된 공급 원료는 선레이 디엑스(Sunray DX)인데, 이것은 수소 함량이 8.67중량%, 탄소 함량이 89.8중량%, 탄소에 대한 수소의 비(H/C)가 1.15, 황 함량이 1.4중량%, 아스팔트 함량이 3.4중량%, 288.71. K에서의 API 중력이 0.0, 288.71. K에서의 비중(ASTM D287)이 1.076, 327.59. K에서의 SSU 점도(ASTM D88)가 611,372.04. K에서의 SSU 점도가 67.9 및 BMCI 값이 122인 연료이다. 여기 사용된 천연 가스는 다음과 같은 용적비의 성분으로 이루어져 있다.

N₂-8.82 ; CO₂-0.04 ; C₁-87.28 ; C₂-3.57 ; C₃-0.21 ; i-C₄-0.02 ; n-C₄-0.04 ; i-C₅-0.01. 및 n-C₅-0.01.

표 IV에 추가의 데이터가 기재되어 있는데, 이 표로부터 버너부에의 영화칼슘의 첨가는 이미 표면적이 높은 카아본 블랙의 표면적 수준을 증가시켜 주거나, 표면적이 극히 높은 카아본 블랙의 생산량을 증가시켜 준다는 사실이 분명해진다.

[표 4]

실 시 예	16	17	18
오일 틱, 번호 ; 크기, mm	2×0.5588 2×0.5080	4×0.5588	4×0.5588
공급 원료, ml/s	49.4	64.1	55.7
공급 원료, kPa(게이지)	1586	2206	1469
공급 원료 예비 가열 온도, °K	428	422	416
연소 공기, Nm ³ /sec	0.551	0.551	0.551
공기 예비 가열 온도, °K	675	666	672
천연 가스, 표준 상태 m ³ /s	0.0524	0.0523	0.0528
오일 주입에 대한 길이, mm	9863	9863	9863
급냉온도, °K	1022	994	1005
연화 칼슘, gm-분/1-오일	—	0.0221	0.0255
일차 연소율, %	117	117	116
총 연소율, %	52.8	45.7	50.2
요오드 표면적, m ² /g, 보물성	1005	1054	1210
DBP, 보물성, ml/100g	303	292	300

[실시에 19-23]

다음 일련의 실시에 19-23은 바름 및 스트론튬, 칼슘을 함유하는 물질을 사용하여 얻은 효과를 나타낸다. 모든 경우에 있어서, 이 방법의 생산성은 원료 공급비의 증가에 의하여 입증되는 바와 같이 증가된다. 이들 실시에들 전체에 있어서 첨가물은 반응기의 버어너부 상부에서 투입된다.

실시에 19-23에서 사용된 반응기는 실시에 16-18에서와 같은 버어너 및 변이 대역으로 구성된다. 그러나, 파아네스부는 직경이 229mm, 길이가 1829mm이다. 사용된 공급 원료는 선레이 디엑스(Sunray DX)인데, 이것은 수소 함량이 8.67중량%, 탄소 함량이 89.8중량%, 탄소에 대한 수소의 비(H/C)가 1.15, 황 함량이 1.4중량%, 아스팔트 함량이 3.4중량%, 288.71. K에서의 API중력이 0.0, 288.71. K에서의 비중이 1.076, 327.59. K에서의 SSU 점도가 611, 372.04. K에서의 SSU 점도가 67.9, BMC1 값이 122인 연료이다. 여기서, 사용된 천연 가스는 다음과 같은 용적비 성분으로 이루어져 있다.

N₂-9.75 ; CO₂-0.35 ; C₁-87.40 ; C₃-0.08 ; i-C₄-0.01 및 n-C₄-0.01.

표 V에 추가 기재되어 있는데, 여기서 첨가물은 모든 경우에 있어서 버어너에 투입된다.

[표 5]

· 실험 시 예	19	20	21	22	23
오일 링, 링호 크기, mm	4×1.0922	4×0.9906	4×0.8906	4×0.9906	4×0.9906
공급 원료 주입 속도, ml/s	122	130	127	127	128
공급 원료 주입 압력, kPa(게이지)	1395	1758	1675	1741	1710
공급 원료 예비 가열 온도, °K	522	530	528	528	528
연소 공기, 표준 상태, m ³ /s	0.707	0.707	0.707	0.707	0.707
공기 예비 가열 온도, °K	666	676	672	672	666
치연 가스, Nm ³ /sec	0.0657	0.0651	0.0652	0.065	0.0651
오일 주입에 대한 길이, mm	1938	1938	1938	1938	1938
급냉 온도, °K	944	955	955	955	955
공기/기체의 비중,	10.8	10.9	10.9	10.9	10.9
1차 연소율, %	123.1	124.3	124.1	124.1	124.2
총 연소율, %	35.2	33.8	34.3	34.3	34.2
포산칼슘, gm-몰/l-오일	—	—	0.0117	—	—
필라진산, gm-몰/l-오일	—	—	—	0.0117	—
포산바륨, gm-몰/l-오일	—	0.0114	—	—	—
진산스트론튬, gm-몰/l-오일	—	—	—	—	0.0116
요오드화	120	118	118	113	115
요오드 표면적, m ² /g	95	102	95	95	100
과색율, %	126	123	127	124	122
DBP, 과립체, ml/100g	125	122	124	124	123
DBP, 보풀성, ml/100g	133	136	130	132	135

상기 데이터로부터 바륨과 스트론튬 함유 물질 및 칼슘 함유 물질의 사용은, 이들의 카아본 블랙 제조를 위한 단계법의 버어너부에 첨가될 때, 소기의 목적을 달성시킨다는 사실이 분명해진다.

본 발명에 있어서, "상부(upstream)"란 공급 원료가 주입되는 지점을 지난 위치라기 보다는 산화제와 연료가 연소하여 연소 가스를 생성시키는 반응계의 위치를 말하며, "하부(downstream)"란, 그 원료가 공급되는 지점을 지난 위치이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(정정) 제1대역에서는 연료와 산화제를 반응시켜 카아본블랙 형성 원료를 카아본 블랙으로 변환시키는 데 충분한 에너지를 갖고 고온의 1차 연소 기체 유동류를 형성하고, 제2대역에서는 액상 원료를 다수의 간접 분류 형태로 하여 연소 기체의 유동 방향에 대하여 실질적으로 횡방향에서 원료의 적절한 전단 작용과 혼합 작용에 요하는 충분한 압력하에 기상 연소 생성물의 유동류에 주변 방향에서 주입하며, 제3대역에서는 카아본 블랙 생성 반응을 급냉 종결시키기전에 원료를 분해하여 카아본 블랙으로 변환시키는 단계로 이루어진 파아네스 카아본 블랙을 제조하는 변형법에 있어서, 카아본 블랙의 표면적을 증대시키고 또 생산량을 향상시키기 위해 충분한 양의 칼슘, 바륨 및 스트론튬으로 이루어진 군 중에서 선택된 원소 상태 또는 화학 결합 상태의 첨가물을 원료가 투입되는 지점보다 더 멀리 하부로 내려가지 않은 지점에서 1차 연소 기체에 투입하는 것을 특징으로 하는 파아네스 카아본 블랙의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 첨가물의 투입량이 공급 원료 1ℓ 당 약 0.0026 내지 약 0.0264g몰인 것이 특징인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 첨가물이 공급 원료 투입 지점의 상부에 투입되는 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 첨가물이 공급 원료 투입 지점에서 투입되는 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 첨가물이 원소 상태 또는 화학결합 상태의 칼슘을 함유하는 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 첨가물이 초산칼슘인 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 첨가물이 질산칼슘인 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 첨가물이 염화칼슘인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 첨가물이 초산바륨인 것이 특징인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 첨가물이 질산스트론튬인 것이 특징인 방법.