DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **156 601 B3**

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 09 C 1/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	AP C 09 C / 199 505 7	(22)	15.06.77	(45)	14.10.87
				(44)	08.09.82
(31)	696 771	(32)	16.06.76	(33)	US
	743 963		22.11.76		

(71) siehe (73)
(72) Horn, John H.; Morehead, William R.; Schaub, Clyde D.; Hurst, Ronald C.; Potter, Dennis J., US
(73) Cabot Corporation, Boston, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Ofenruß

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Ofenruß mit erniedrigten Strukturmerkmalen, die sich durch erniedrigte DBP-Werte der Ruße und erhöhte Extrusionsschrumpfungswerte der Kautschukformulierungen mit diesen Rußen zeigen, wobei ein Brennstoff und ein Oxydationsmittel in einer ersten Stufe umgesetzt werden, so daß ein Strom von Verbrennungsgasen entsteht, deren Verbrennung in dem Äquivalenzverhältnisbereich von 1,25 bis 0,33 liegt und die eine ausreichende Energie aufweisen, um ein rußlieferndes flüssiges Kohlenwasserstoffausgangsmaterial in Ruß umzuwandeln, der Verbrennungsgasstrom mit einer hohen linearen Geschwindigkeit in Abstromrichtung in eine zweite Stufe vorwärtsgetrieben wird, wo das flüssige Kohlenwasserstoffausgangsmaterial in Form einer Vielzahl kohärenter Strahlen im wesentlichen transversal von der Peripherie des Verbrennungsgasstromes aus und unter ausreichendem Druck in den Gasstrom eingespritzt wird, um den für angemessenes Scheren in Mischen erforderlichen Durchdringungsgrad zu erzielen, und das entstandene gasförmige Reaktionsgemisch in Abstromrichtung in eine dritte Zone geleitet wird, in der die Rußbildung und die Beendigung der Reaktion durch Abschreckung erfolgt, **gekennzeichnet dadurch,** daß in die dritte Zone Oxydationsmittel in einer Menge zwischen 5 und 45 % der für die Erzeugung des gewünschten Rußes erforderlichen gesamten Oxydationsmittelmenge, zusammen mit einer Kohlenwasserstoffmenge, die ausreicht, um ein Äquivalenzverhältnis zwischen 1,25–0 zu erzielen, eingespritzt wird und die Gesamtverbrennung im Äquivalenzverhältnisbereich von 6,67 bis 2,50 gehalten wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß nach der Beschickungsmaterialeinspritzung eingeleitete Oxydationsmittel in Abwesenheit von Kohlenwasserstoff gewonnen wird, so daß das Äquivalenzverhältnis 0 ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die nach der Beschickungsmaterialeinspritzung eingeleiteten Oxydationsmittel- und Kohlenwasserstoffmengen so bemessen sind, daß das Äquivalenzverhältnis zwischen etwa 0,46 und 0 liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Gesamtverbrennung für den Prozeß in dem Äquivalenzverhältnisbereich von etwa 6,67 bis etwa 2,50 liegt.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Gesamtverbrennung für den Prozeß in dem Äquivalenzverhältnisbereich von etwa 5,00 bis etwa 3,33 liegt.
6. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Äquivalenzverhältnis der Verbrennungsgase der ersten Stufe im wesentlichen gleich ist wie das Äquivalenzverhältnis der stromab von der Beschickungsmaterialeinspritzstelle eingeleiteten Verbrennungsgase.
7. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Oxydationsmittel Luft ist.
8. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Verbrennungsgase stromab von der Beschickungsmaterialeinspritzstelle tangential eingeleitet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ofenruß für die Verwendung, beispielsweise als Füllstoffe und Pigmente. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von halbverstärkenden Rußsorten, für die breite Verwendung als Ruße für Reifenkarkassen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch die US-PS 3761577 ist ein Verfahren zur Herstellung von niedrigstrukturiertem Ruß bekannt, bei dem nach der Beschickungsmaterialzuführung Gemische von Kohlenwasserstoff und Oxydationsmittel (Sauerstoff oder sauerstoffreiche Gase) in Form heißer Verbrennungsgase eingeleitet werden.
Durch die DD-PS 119810 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ofengasruß bekannt, bei dem ein Brennstoff und ein Oxidationsmittel in einer ersten Phase miteinander umgesetzt werden, um einen Strom von heißen Verbrennungsgasen zu erzeugen, die ausreichend Energie besitzen, um ein gasrußergebendes flüssiges Kohlenwasserstoffausgangsmaterial in Gasruß umzuwandeln, und dieser Gasstrom mit einer hohen linearen Geschwindigkeit in eine zweite Phase geleitet wird, in der das flüssige Kohlenwasserstoffausgangsmaterial in Form einer Vielzahl kohärenter Strahlen in den genannten gasförmigen Strom im wesentlichen quer und unter ausreichendem Druck eingespritzt wird, um das erforderliche Maß der Durchdringung für ein notwendiges Scheren und Mischen zu erreichen, wodurch in einer dritten Phase das Kohlenwasserstoffausgangsmaterial zersetzt und in einen Gasruß vor Beendigung der Kohlenstoffbildungsreaktion durch Abschreckung umgewandelt wird.

Mit den bekannten Verfahren war es jedoch schwierig, den Durchsatz zur Erzeugung von Rußen niederer Struktur sowie von halbverstärkenden Rußsorten zu erhöhen, ohne die wesentlichen Merkmale der Ruße zu verändern. Darüber hinaus sind die nach den bekannten Verfahren hergestellten Ruße häufig mit Kokskugeln verunreinigt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Rußen mit niedrigen Strukturmerkmalen, die insbesondere als Zusätze zu Reifenkarkassen geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein neuartiges Verfahren Ruße mit niedrigen Strukturmerkmalen so herzustellen, daß die Teilchengröße nicht wesentlich erhöht wird und die gewonnenen Ruße keine Kokskugeln enthalten. Erfindungsgemäß wird eine unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in der Weise ausgeführt, daß ein bestimmter Teil des Oxydationsmittels, wie Luft u. ä., das normalerweise zur Durchführung der Reaktion zur Bildung des erwünschten Rußes gebraucht wird, an einer Stelle stromabwärts von dem Punkt, an dem Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial eingeleitet wird, zugesetzt wird. Die Einleitung eines Teils des erforderlichen Oxydationsmittels, nachdem das Beschickungsmaterial eingespritzt worden ist, bewirkt, daß die entstehenden Ruße eine niedrigere Struktur haben, erhöht aber die Teilchengröße der Ruße nicht erheblich und kann sogar die Teilchengröße verringern.
Die nach der Materialeinspritzung eingeleitete Oxydationsmittelmenge liegt zwischen etwa 5 und etwa 45% der gesamten Oxydationsmittelmenge, die zum Umwandeln des Beschickungsmaterials in die erwünschten Rußprodukte erforderlich ist. Die Art und Weise der Einspritzung des Oxydationsmittelteils an der stromabwärts befindlichen Stelle in den entstehenden, Ruß enthaltenden Strom ist nicht kritisch. Das Oxydationsmittel kann zum Beispiel peripheral, longitudinal oder tangential eingeleitet werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt der Stromab-Zusatz des Oxydationsmittels tangential. Bei der beispielsweise stromab erfolgenden Oxydationsmitteleinspritzung wurde gefunden, daß außer der Verringerung der Struktur der Ruße die Probleme der Koks und Kokskugelverschmutzung, die als Begleiterscheinung bei der Herstellung halbverstärkender Ruße in herkömmlichen Rektoren auftreten, gemildert wurden und die Ausbeute und der Kohlenstoffausnutzungsgrad des Verfahrens 6 bis 10% höher sind als bei dem herkömmlichen Verfahren.
Der hier in bezug auf Ruße verwendete Begriff „Struktur" definiert eine Haupteigenschaft von Ruß, die nicht durchweg von einer Eigenschaft oder Kombination von Eigenschaften beeinflußt wird. Im allgemeinen wird der Begriff in dem Fachgebiet verwendet, um das Ausmaß der Aggregation der Primärteilchen eines Rußes zu bezeichnen. Da alle Ruße einen bestimmten Aggregationsgrad der Primärteilchen aufweisen, wird ein bestimmter Ruß je nach dem von ihm gezeigten Aggregationsgrad als Niedrig-, Normal- oder Hochstruktur-Ruß eingeteilt. Die Grenzen zwischen den Unterteilungen in Niedrig-, Normal- oder Hochstruktur sind im allgemeinen nicht genau definiert. Herkömmlich wird die Struktur des Rußes als hoch angesehen, wenn die Teilchen eine starke Tendenz haben, Teilchenketten zu bilden. Andererseits wird die Rußstruktur als niedrig angesehen, wenn eine schwache Tendenz besteht, Agglomerate von Primärteilchen zu bilden. Zur Bestimmung der Struktur von Rußen wird hier ein Ölabsorptionsverfahren unter Verwendung von Dibutylphthalat angewendet. Dieses Verfahren, das in Übereinstimmung mit ASTM D-2414-72 durchgeführt wird, wird nachstehend ausführlicher beschrieben.
Zwar ist die direkte Messung der Strukturmerkmale von Rußen möglich, es gibt aber eine gleichermaßen zuverlässige und besser geeignete Methode zur Bestimmung der Strukturmerkmale von Rußen, die in dem Fachgebiet akzeptiert und als ASTM-Testmethode D-2414-72 mit dem Titel „Dibutylphthalat-Absorptionszahl von Ruß" bezeichnet wird. Zusammengefaßt besteht das Testverfahren darin, daß Dibutylphthalat (DBP) zu einer Rußprobe in loser oder pelletisierter Form in einem Brabender-Cabot-Absorptionsmeter, der von C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, New Jersey, hergestellt und verkauft wird, hinzugegeben und das Volumen des verwendeten Dibutylphthalats gemessen wird. Der Wert wird in Kubikzentimeter oder -milliliter Dibutylphthalat (DBP) pro 100 Gramm Ruß ausgedrückt. Gegenwärtig ist auf dem Fachgebiet ein gut begründetes Verhältnis bezüglich der Strukturmerkmale eines Rußes und der entstehenden Eigenschaften von Kautschukzusammensetzungen, die mit den betreffenden Rußen gemischt sind, anerkannt worden. Das Verhältnis wird als ein solches beschrieben, das den Strukturgrad eines Rußes und die Moduleigenschaften einer Kautschukzusammensetzung, die mit dem betreffenden Ruß gemischt ist, einschließt. Dabei wird im allgemeinen angenommen, daß sich bei Verwendung von Hochstruktur-Rußen Kautschukzusammensetzungen mit hohen Modulwerten ergeben, während bei Verwendung von Niederstruktur-Rußen gemischte Kautschukzusammensetzungen mit niedrigen Modulwerten entstehen, wenn alle anderen Werte im wesentlichen äquivalent sind.
Es wurde festgestellt, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ruße bedeutend niedrigere Strukturwerte aufweisen und die Einmischung dieser Ruße in Natur- und Synthesekautschukzusammensetzungen Kautschukmischungen mit verringerten Modulwerten ergeben.
Erfindungsgemäß werden insbesondere halbverstärkende Rußsorten hergestellt, wie die mit Jodadsorptionszahlen (gemäß Festlegung in ASTM D-1510-70) zwischen etwa 28 und etwa 75. Dabei wird ein rußlieferndes flüssiges Beschickungsmaterial im wesentlichen transversal in einen vorgeformten Strom heißer Verbrennungsgase gespritzt, die mit einer mittleren linearen Geschwindigkeit von mindestens 153 m (500 Fuß) pro Sekunde in Abstromrichtung fließen. Das Beschickungsmaterial wird von der Peripherie des Stromes aus transversal so in die Verbrennungsgase gespritzt, daß Durchdringung erzielt wird, so daß Koksbildung an den Wänden der kohlenstoffbildenden Zone des Reaktors vermieden wird. Der entstehende Strom tritt dann in die Reaktionszone ein, woraufhin das restliche Oxydationsmittel, welches für die Produktion des erwünschten Rußes benötigt wird, in den Prozeß eingepreßt wird. Wie vorstehend ausgeführt, variiert die in die Reaktionszone eingeleitete Reaktionsmittelmenge zwischen etwa 5 und 45% der gesamten Oxydationsmittelmenge, die für die Erzeugung des erwünschten Rußes erforderlich ist. Zu den vielen Oxydationsmitteln, die zur Verwendung bei diesem Verfahren geeignet sind, zählen Luft, Sauerstoff und Mischungen von Luft mit Sauerstoff bei verschiedenen Konzentrationsgraden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Struktur der erzeugten Ruße merklich reduziert, ohne daß die Teilchengröße der Ruße bedeutend erhöht wird. Wenn bessere Ruße in Kautschukzusammensetzungen eingemischt werden, werden bessere physikalische Kautschukeigenschaften erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend ausführlicher beschrieben.

Zur Erzeugung der heißen Verbrennungsgase, die bei der Herstellung der Ruße der Erfindung verwendet werden, werden in einer geeigneten Verbrennungskammer ein flüssiger oder gasförmiger Brennstoff und ein geeigneter Oxydationsmittelstrom wie Luft, Sauerstoff, Gemische von Luft und Sauerstoff o. ä. zusammen umgesetzt. Zu den Brennstoffen, die sich für die Umsetzung mit dem Oxydationsmittelstrom in der Verbrennungskammer eignen, zählen alle leicht brennbaren Gas-, Dampf- oder Flüssigkeitsströme wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Acetylen, Alkohole, Kerosin. Im allgemeinen wird jedoch die Verwendung von Brennstoffen mit einem hohen Gehalt an kohlenstoffhaltigen Komponenten und insbesondere Kohlenwasserstoffen bevorzugt. Beispielsweise sind methanreiche Ströme wie Naturgas und modifiziertes oder angereichertes Naturgas ausgezeichnete Brennstoffe sowie auch andere Gase mit einem hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen wie verschiedene Kohlenwasserstoffgase und -flüssigkeiten und Raffinerienebenprodukte einschließlich Äthan-, Propan-, Butan- und Pentanfraktionen, Heizöle u. ä.

In der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Verwendung von Luft als Oxydationsmittel und Naturgas als Brennstoff für die Erzeugung der primären Verbrennungswärme bevorzugt. Unter Primärverbrennung ist die Oxydationsmittelmenge, die in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet wird, im Verhältnis zu der Oxydationsmittelmenge, die theoretisch für die vollständige Verbrennung des Kohlenwasserstoffs der ersten Stufe zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser benötigt wird, zu verstehen. Aus Gründen der Einfachheit wird die Primärverbrennung als Äquivalenzverhältnis ausgedrückt. Das Äquivalenzverhältnis ist als das Verhältnis des zugeführten Brennstoffs zu dem für die stöchiometrische Verbrennung des verfügbaren Oxydationsmittels erforderlichen definiert. Der Prozentsatz der Verbrennung kann aus dem Äquivalenzverhältnis durch Multiplizieren des Kehrwertes des Äquivalenzverhältnisses mit 100 errechnet werden. Bei dem vorliegenden Verfahren kann die primäre Verbrennung in dem Äquivalenzverhältnisbereich von etwa 1,25 und etwa 0,33, oder mit anderen Worten, zwischen etwa 80 und etwa 300 % Verbrennung liegen, die bevorzugte primäre Verbrennung liegt jedoch in dem Äquivalenzverhältnisbereich von etwa 0,83 bis etwa 0,45 oder zwischen etwa 120 und etwa 200 % Verbrennung.

Auf diese Weise wird ein Strom heißer Verbrennungsgase erzeugt, die mit einer hohen linearen Geschwindigkeit fließen. Es wurde festgestellt, daß ein Druckdifferential zwischen der Verbrennungskammer und der Reaktionskammer von mindestens 0,0703 kp/cm^2 (1,0 psi) und vorzugsweise etwa 0,1055 bis 0,7031 kp/cm^2 (1,5 bis 10 psi) wünschenswert ist. Unter diesen Bedingungen wird ein Strom gasförmiger Verbrennungsprodukte erzeugt, die eine ausreichende Energie besitzen, um ein rußlieferndes flüssiges Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial in die erwünschten Rußprodukte umzuwandeln. Der entstehende Verbrennungsgasstrom aus der primären Verbrennungszone erreicht eine Temperatur von mindestens etwa 1315 °C (2400 °F), wobei die günstigsten Temperaturen mindestens über etwa 1650 °C (3000 °F) liegen. Die heißen Verbrennungsgase werden in Abstromrichtung mit einer hohen linearen Geschwindigkeit vorwärtsgetrieben, wobei die Geschwindigkeit durch das Einleiten der Verbrennungsgase in eine abgeschlossene Übergangsstufe kleineren Durchmessers, die auf Wunsch konisch oder verengt sein kann, wie z. B. mittels einer herkömmlichen Venturi-Rohrverengung, beschleunigt wird. Genau an diesem Punkt des Verfahrens, der als zweite Stufe betrachtet wird, wird das Beschickungsmaterial kräftig in den Strom heißer Verbrennungsgase eingespritzt.

Insbesondere in der zweiten Stufe, wo die Verbrennungsgase mit hoher Geschwindigkeit strömen und eine kinetische Gasdruckhöhe von mindestens über 0,0703 kp/cm^2 (1,0 psi) besteht, wird ein geeignetes flüssiges Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial für die Rußerzeugung in die Verbrennungsgase gespritzt, und zwar unter einem ausreichenden Druck, um die gewünschte Durchdringung zu erzielen, wodurch eine hohe Misch- und Schwerwirkung der heißen Verbrennungsgase und des flüssigen Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterials gewährleistet wird. Dabei wird das flüssige Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial schnell zersetzt und in Ruß mit hohen Ausbeuten umgewandelt. Als Kohlenwasserstoff-Ausgangsstoffe, die unter den Reaktionsbedingungen leicht zu verflüchtigen sind, sind hierbei ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Acetylen; Olefine wie Äthylen, Propylen, Butylen; Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol; bestimmte gesättigte Kohlenwasserstoffe und leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe wie Kerosine, Naphthaline, Terpene, Äthylenteer, aromatisches zyklisches Material u. ä. geeignet.

Das flüssige Beschickungsmaterial wird im wesentlichen transversal von der äußeren oder inneren Peripherie aus oder beiden in den Strom heißer Verbrennungsgase eingespritzt in Form einer Vielzahl kleiner kohärenter Strahlen, die gut in die inneren Bereiche oder den Kern des Verbrennungsgasstromes eindringen, allerdings nicht bis zu einer solchen Tiefe, daß entgegengerichtete Strahlen aufeinanderprallen. Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial leicht als kohärente Flüssigkeitsströme eingeleitet werden, indem das flüssige Beschickungsmaterial durch eine Vielzahl Öffnungen mit einem Durchmesser zwischen 0,254 und 3,81 mm (0,01 und 0,15 Zoll), und vorzugsweise zwischen 0,51 und 1,52 mm (0,02 und 0,06 Zoll) eingepreßt wird, wobei ein Einspritzdruck angewendet wird, der ausreicht, um die erwünschte Durchdringung zu erzielen.

Das hierbei verwendete Beschickungsmaterial wird in bezug auf die eingesetzten Mengen an Brennstoff und Oxydationsmittel so eingestellt, daß das Verfahren zur Herstellung von Rußen ein Gesamtäquivalenzverhältnis zwischen mindestens 6,67 und etwa 2,50 und vorzugsweise etwa 5,00 und etwa 3,33 aufweist. Das Gesamtäquivalenzverhältnis ist als das Verhältnis des zugeführten Gesamtkohlenwasserstoffs zu dem für die stöchiometrische Verbrennung des verfügbaren Oxydationsmittels geforderten definiert.

Die dritte Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt die Bereitstellung einer Reaktionszone ein, die eine ausreichend lange Verweilzeit gestattet, damit die rußbildende Reaktion vor der Beendigung der Reaktion durch Abschrecken erfolgen kann. Obgleich die Verweilzeit in jedem Fall von den bestimmten Bedingungen und dem erwünschten bestimmten Ruß abhängig ist, sollten die Verweilzeiten bei dem vorliegenden Verfahren im allgemeinen mehr als 15 Millisekunden betragen. Wenn die rußbildende Reaktion erst einmal über den gewünschten Zeitraum hinweg vorangeschritten ist, wird die Reaktion durch Sprühen einer Abschreckflüssigkeit wie Wasser unter Verwendung von mindestens einem Satz Sprühdüsen beendet. Die die Rußprodukte in suspendierter Form enthaltenden heißen abströmenden Gase werden dann stromab geleitet, wo auf herkömmliche Weise die Schritte des Kühlens, Abscheidens und Sammelns des Rußes ausgeführt werden. Zum Beispiel wird die Abscheidung des Rußes aus dem Gasstrom leicht durch herkömmliche Mittel wie einen Abscheider, Abscheidezyklon, Schlauchfilter oder eine Kombination davon durchgeführt.

Es wurde nun festgestellt, daß die Struktur der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ruße erheblich gesenkt werden kann, so daß sie für solche Anwendungen, bei denen Niederstruktur-Ruße erforderlich sind, eingesetzt werden können. Insbesondere werden die Strukturmerkmale der Ruße dadurch verringert, daß Oxydationsmittel in einer Menge zwischen etwa 5 und 45 % der gesamten für die Herstellung der erwünschten Ruße benötigten Oxydationsmittelmenge an einem Punkt in den Prozeß eingepreßt wird, der nach der Einspritzung des flüssigen Beschickungsmaterials in die primäre Verbrennungsflamme folgt. Das Oxydationsmittel wird stromabwärts tangential, peripheral oder longitudinal in die Reaktionszone eingeleitet, wobei die tangentiale Einleitung die bevorzugte Arbeitsweise ist. Das stromab eingeleitete Oxydationsmittel kann als solches oder mit irgendeinem geeigneten flüssigen oder gasförmigen Brennstoff umgesetzt und in Form heißer Verbrennungsgase eingeleitet werden. Es wurde festgestellt, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die stromab eingeleitete Kohlenwasserstoff- und Oxydationsmittelmenge ein Äquivalenzverhältnis zwischen etwa 1,25 und etwa 0 haben kann, wobei der bevorzugte Bereich zwischen etwa 0,46 und 0 liegt. Alle Oxydationsmittel oder Brennstoffe, die sich für die Herstellung der primären Verbrennungswärme des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen, sind gleichermaßen für die Erzeugung des sekundären oder Stromab-Verbrennungsgasstroms, sofern ein solcher verwendet wird, geeignet. Außerdem ist die Definition des Äquivalenzverhältnisses für de sekundären Verbrennungsgasstrom die gleiche wie die für die primäre Verbrennungswärme, mit dem offensichtlichen Unterschied, daß das Verhältnis nun auf der Basis des stromab verwendeten und benötigten Oxydationsmittels bestimmt wird. Es wurde ebenfalls festgestellt, daß es zwar vorzuziehen sein mag, aber nicht unbedingt erforderlich ist, daß Oxydationsmittel und/oder Brennstoff bei der Erzeugung der beiden Verbrennungsgasströme gleich sind. Außerdem kann das Äquivalenzverhältnis des primären Verbrennungsgasstroms das gleiche sein wie oder verschieden sein von dem Äquivalenzverhältnis des sekundären oder Stromab-Verbrennungsgasstromes. Wenn zum Beispiel ein flüssiger Brennstoff mit einem Oxydationsmittel wie Luft umgesetzt wird, um die primäre Verbrennungswärme zu erzeugen, dann ist es möglich, Naturgas mit einem Oxydationsmittel umzusetzen, um die Verbrennungsgase zu erzeugen, die nach der Beschickungsmaterialeinspritzung in den Reaktor eingeleitet werden. In jedem Fall werden die Verbrennungsgase stromab an einer solchen Stelle eingeleitet, daß bewirkt wird, daß die Struktur des entstehenden Rußes merklich reduziert wird, ohne daß die Teilchengröße der Ruße erheblich erhöht wird.

Die folgenden Testverfahren werden angewendet, um die analytischen und physikalischen Eigenschaften der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ruße zu beurteilen.

Jodadsorptionszahl

Diese wird gemäß ASTM D-1510-70 bestimmt.

Jod-spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von pelletisierten Rußprodukten wird nach dem folgenden Jodadsorptionsverfahren bestimmt. Bei diesem Verfahren wird eine Rußprobe in einen Porzellantiegel gegeben, der mit einem lose sitzenden Deckel versehen ist, damit Gase entweichen können, und wird über einen Zeitraum von 7 Minuten bei einer Temperatur von 927 °C 1 700 °F) in einem Muffelofen von flüchtigen Bestandteilen befreit, wonach man sie abkühlen läßt. Die obere Schicht aus kalziniertem Ruß wird bis zu einer Tiefe von 6,4 mm (1/4 Zoll) entfernt und ein Teil des verbleibendes Rußes wird gewogen.

Zu dieser Probe werden 100 Milliliter 0,01 n-Jodlösung hinzugeben. Das entstehende Gemisch wird 30 Minuten lang gerührt. Ein 50-ml-Aliquot des Gemisches wird dann zentrifugiert, bis die Lösung klar ist, wonach 40 ml davon unter Verwendung einer 1%igen löslichen Stärkelösung als Endpunktindikator mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung titriert werden, bis das freie Jod adsorbiert ist. Der Prozentsatz des adsorbierten Jodes wird quantitativ durch Titrieren einer Rußprobe bestimmt. Schließlich wird die Jod-spezifische Oberfläche, ausgedrückt in Quadratmeter pro Gramm nach der Formel [(Prozent adsorbiertes Jod × 0,937) — 4,5] Probengewicht = Jod-spezifische Oberfläche, berechnet.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Jod-spezifischen Oberfläche von Rußpellets wird aus Gründen der Einfachheit als Cabot-Testverfahren Nr. 23.1 bezeichnet, da es bisher noch keine offizielle ASTM-Bezeichnung gibt. Wie in der Veröffentlichung TG-70-1 der Cabot Corporation unter dem Titel „Industry Reference Black No. 3" (Industrie-Bezugsruß Nr. 3) von Juengel und O'Brien, veröffentlicht am 1. April 1970, gezeigt wird, ist die Jod-spezifische Oberfläche von IRB Nr. 3 (Industrie-Bezugsruß Nr. 3) 66,5 m^2/g gemäß Bestimmung mit dem Cabot-Testverfahren Nr. 23.1, auf das vorstehend Bezug genommen wurde.

Schüttdichte von pelletisierten Rußen

Sie wird nach ASTM D-1513 bestimmt und als Pound/Kubikfuß aufgezeichnet.

Dibutylphthalat-Absorptionszahl von Ruß

Sie wird nach der ASTM-Testmethode D-2414-72 gemäß vorstehender Beschreibung bestimmt. Die Resultate zeigen an, ob der Ruß in loser oder pelletisierter Form vorliegt.

Tönungskraft

Die Tönungskraft stellt die relative Deckkraft eines pelletisierten Rußes dar, wenn er in einem Gewichtsverhältnis von 1 bis 37,5 mit einem Standard-Zinkoxid (Florence Green Scal Nr. 8, hergestellt und verkauft von der New Jersey Zinc Co.) gemischt, in einem epoxydierten Sojabohnenöl-Plastifizierungsmittel (Paraplex G-62, hergestellt und verkauft von der Rohm und Haas Co.) dispergiert und mit einer Reihe Standard-Bezugsrußen, die unter den gleichen Bedingungen getestet wurden, verglichen wird. Insbesondere beinhaltet der Test das Kollern von Ruß, Zinkoxid und Plastifizierungsmittel in solchen Anteilen, daß das entstehende Verhältnis von Ruß zu Zinkoxid 1 zu 37,5 ist. Reflexionsmessungen unter Verwendung eines Welch-Densichron-Gerätes werden dann von einem auf eine Glasplatte gegossenen Film gewonnen, und die abgelesenen Werte werden mit Rußstandards mit bekannten Tönungskraftwerten verglichen. Die Tönungskraft der Rußstandards wird unter Verwendung eines willkürlich festgesetzten Wertes von 100 % für die Tönungskraft des Cabot-Standard-Rußes (SRF = halbverstärkender Ofenruß) bestimmt. In diesem Fall handelt es sich, wie üblich, bei dem Standard-SRF-Ruß, dem willkürlich ein Wert von 100 % für die Tönungskraft zugeordnet wird, um Sterling S (Sterling ist ein eingetragenes Warenzeichen der Cabot-Corboration) oder Sterling R halbverstärkenden Ofenruß, der von der Cabot-Corporation hergestellt wird. Jeder Sterling-R oder Sterling-S-Bezugsruß ist dadurch gekennzeichnet, daß er neben anderen Merkmalen eine Stickstoff spezifische Oberfläche nach der BET-Methode von etwa 23 m^2/g, eine Ölabsorption von etwa 65 bis 70 Pounds Öl/100 Pound Ruß und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von etwa 800 Angström gemäß Bestimmung mit dem Elektronenmikroskop hat. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der Sterling-R-Ruß in loser Form vorliegt, während der Sterlin-S-Ruß in pelletisierter Form vorliegt. Demgemäß wird dann der für die Bezugszwecke ausgewählte Ruß nach der Beschaffenheit des Rußes bestimmt, dessen Tönungskraft gemessen werden soll. Der Sterling R oder der Sterling S halbverstärkende Ruß wird somit als der primäre Bezugsstandard zur Bestimmung der Tönungskraft der anderen Rußе angesehen.

Außerdem werden, wie vorstehend beschrieben, zusätzliche Ruße als Bezugsruße für die Bestimmung der Tönungskraftwerte in dem Bereich zwischen etwa 30% und etwa 250% verwendet. Diese werden im Verhältnis zu dem primären Standard bestimmt, der den willkürlich festgesetzten Wert von 100% für die Tönungskraft aufweist. Auf diese Weise wurde eine Reihe Ruße mit einem großen Bereich von Tönungskraftwerten zur Verfügung gestellt, so daß Bezugsruße vorhanden sind, deren Werte so nahe wie möglich an den zu messenden Ruß herankommen. Typische Ruße, die als Hilfs-Tönungskraftstandards für das oben angeführte Verfahren verwendet werden, sind die folgenden von der Cabot-Corporation hergestellten Ruße. Die analytischen Werte werden nach den in der vorliegenden Anmeldung festgelegten Testverfahren bestimmt

Analytische Eigenschaften	Sterlin MT (Medium (Thermal-Ruß)	Sterlin FT (Fine Thermal-mal-Ruß)	Vulcan 6 H	Vulcan 9
Tönungskraft %	31	56	220	252
Jod-spezifische Oberfläche m^2/g	5,0	8,4	110	119
DBP-Absorption $cm^3/100\,g$	33,6	35,9	131	117

Für Bezugszwecke beträgt die Tönungskraft von IRB Nr. 3 gemäß Bestimmung mit dem oben angeführten Verfahren 208% des primären Sterlin S halbverstärkenden Rußes. Das wird in der Veröffentlichung der Cabot-Corporation TG-70-1 mit dem Titel „Industry Reference Black No. 3" (Industrie-Bezugsruß Nr. 3), von Juengel und O'Brien, veröffentlicht am 1. April 1970, gezeigt.

Modul und Zugfestigkeit

Diese physikalischen Eigenschaften werden nach den in der ASTM-Prüfmethode D-412 beschriebenen Verfahren bestimmt. Kurz gesagt bezieht sich die Modulmessung auf kp/cm^2 (Pounds pro Quadratzoll) Zug, die ermittelt werden, wenn eine Probe aus vulkanisiertem Kautschuk auf 300% ihrer ursprünglichen Länge gedehnt wird. Die Messung der Zugfestigkeit ist eine Bestimmung der Anzahl kp/cm^2 (Pounds pro Quadratzoll) Zug, die erforderlich sind, um eine Probe aus vulkanisiertem Kautschuk in einem Zugspannungstest zu zerreißen oder zu zerbrechen.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die nachstehenden Beispiele, in denen die Herstellung repräsentativer Mischungen ausführlich beschrieben wird, leichter verständlich werden. Es gibt viele andere Ausführungsformen dieser Erfindung. Die Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung und sollen keinesfalls als irgendeine Einschränkung des Umfangs der Erfindung aufgefaßt werden.

Beispiel 1

Bei diesem Beispiel wird eine geeignete Reaktionsanlage verwendet, die mit Vorrichtungen zum Zuführen verbrennungsgaserzeugender Reaktionspartner, d.h. eines Brennstoffs und eines Oxydationsmittels, entweder als getrennte Ströme oder als vorverbrannte gasförmige Reaktionsprodukte zu der primären Verbrennungszone und auch mit Vorrichtungen zum Zuführen des rußliefernden Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterials sowie der Verbrennungsgase, die stromab in die Reaktionsanlage eingeleitet werden sollen, ausgerüstet ist. Die Reaktionsanlage kann aus irgendeinem geeigneten Material wie Metall hergestellt und entweder mit feuerfester Isolation ausgestattet oder von Kühleinrichtungen wie einer im Kreislauf geführten Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, umgeben sein. Außerdem ist die Reaktionsanlage mit Temperatur- und Druckanzeigevorrichtungen, Vorrichtungen zum Abschrecken der rußbildenden Reaktion wie Sprühdüsen, Vorrichtungen zum Kühlen des Rußprodukts und Vorrichtungen zum Trennen und Rückgewinnen des Rußes von anderen unerwünschten Nebenprodukten ausgerüstet. Demgemäß wird zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens folgendermaßen vorgegangen.

Um die erwünschte Verbrennungswärme der ersten Stufe zu erhalten, in diesem Falle eine Verbrennung von 141% oder mit anderen Worten, ein Äquivalenzverhältnis von 0,71, werden in eine Verbrennungszone der Anlage durch eine oder mehrere Zuleitungen auf 371 °C (700 °F) vorgewärmte Luft mit einer mittleren Geschwindigkeit von $0{,}6\,m^3$/Std. (75 Kubikfuß/Stunde) und Naturgas mit einer mittleren Geschwindigkeit von $0{,}048\,m^3$/Std. (5,67 Kubikfuß/Stunde) eingeleitet, wodurch ein Verbrennungsstrom erzeugt wird, der mit einer hohen linearen Geschwindigkeit in Abstromrichtung fließt. Der schnell fließende Verbrennungsgasstrom wird in eine zweite oder Übergangszone geleitet, die einen geringeren Querschnittsdurchmesser aufweist, damit die lineare Geschwindigkeit des Verbrennungsgasstroms erhöht wird. Danach wird in den entstehenden Strom heißer Verbrennungsgase im wesentlichen transversal durch vier periphal zum Strom der Verbrennungsgase angeordnete Zuführungen mit einer Größe von je 1,40 mm (0,055 Zoll) flüssiges Beschickungsmaterial mit einer Geschwindigkeit von 651,5 l (172,1 Gallonen) pro Stunde und einem Druck von 6,75 at (96 psig, wobei 1 psig = $7{,}031 \cdot 10^{-2}$ at Überdruck bedeutet) eingeleitet. Bei dem hier (und bei allen weiteren Beispielen) verwendeten Beschickungsmaterial handelt es sich um Sunray DX, einen Brennstoff mit einem Kohlenstoffgehalt von 90,1 Gew.-%, einem Wasserstoffgehalt von 7,96 Gew.-%, einem Schwefelgehalt von 1,40 Gew.-%, einem Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von 1,05, einem B.M.C.I.-Korrelationsindex von 128, einer Dichte in Übereinstimmung mit ASTM D-287 von 1,08 einer API-Dichte in Übereinstimmung mit ASTM D-287 von −0,7, einer SSU-Viskosität (ASTM D-88) bei 55 °C (130 °F) von 179, einer SSU-Viskosität (ASTM D-88) bei 99 °C (210 °F) von 46 und einem Asphaltgehalt von 1,9%. Die Reaktion wird so durchgeführt, daß die Gesamtverbrennung des Prozesses 23,3% beträgt, was einem Äquivalenzverhältnis von 4,29 entspricht. Die Abschreckung mit Wasser zur Beendigung der Reaktion erfolgt an einem Punkt, der in Stromrichtung 10,7 m (35 Fuß) unterhalb der Einspritzstelle des Beschickungsmaterials liegt.

Die analytischen Werte und die Leistungsmerkmale dieses Rußes sind in Tabelle 1 aufgeführt. Außerdem wird dieser Ruß hier als Kontrolle für die Beispiele 2 und 3 verwendet, weil die gesamte Oxydationsmittelmenge zur Bildung der primären Verbrennungswärme eingeleitet wurde.

Beispiel 2

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 werden in die primäre Verbrennungszone vorgewärmte Luft mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,58 m^3/Std. (67,9 Kubikfuß/Stunde) und Naturgas mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,043 m^3/Std. (5,03 Kubikfuß/Stunde) eingeleitet, um die erwünschte Verbrennung der ersten Stufe von 142%, Äquivalenzverhältnis 0,70, zu erzeugen. Das flüssige Beschickungsmaterial wird dann mit einer Geschwindigkeit von 646,1 l (170,7 Gallonen) pro Stunde und einem Druck von 9,07 at (129 psig) durch vier Öffnungen eingeleitet, die je einen Durchmesser von 1,3 mm (0,052 Zoll) aufweisen. Bei diesem Beispiel wird jedoch an einer Stelle kurz nach der Beschickungsmaterialeinspritzung Luft mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,06 m^3/Std. (7,1 Kubifkuß/Stunde), die 9,4% der gesamten für die Erzeugung der erwünschten Ruße erforderlichen Luftmenge entspricht, tangential in die Reaktionszone eingeleitet. Die Luft wird mit Naturgas, das mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,0028 m^3/Std. (0,5 Kubikfuß/Stunde) eingeleitet wird, umgesetzt, so daß der Prozentsatz der Verbrennung des Stromab-Zusatzes 141%, Äquivalenzverhältnis 0,71 beträgt, was im wesentlichen dem Prozentsatz der Verbrennung durch die Primärwärme entspricht. Die Reaktion wird mit einer prozentualen Gesamtverbrennung von 23,15%, Äquivalenzverhältnis 4,26, durchgeführt, und die Reaktion wird an einem Punkt, der in Stromrichtung 10,7 m (35 Fuß) unterhalb der Einspitzstelle für das Beschickungsmaterial liegt, abgeschreckt. Die analytischen Werte und die physikalischen Eigenschaften der Ruße sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	1	2
Jodzahl	42	38
Jod-spezifische Oberfläche, m^2/g	29	27
Tönungskraft, % SRF	109	104
DBP-Absorption, $cm^3/100$ g	135	126
bei Pellets		

Die Eignung der erfindungsgemäßen Ruße als Verstärkungsmittel für Kautschukzusammensetzungen wird durch die nachfolgenden Beispiele eindeutig gezeigt.

Bei der Ausführung der Beispiele werden die Kautschukzusammensetzungen durch herkömmliche Mittel schnell hergestellt. Zum Beispiel werden die Kautschuk und der als Verstärkungsmittel eingesetzte Ruß mit einer herkömmlichen Mischmaschine eines normalerweise für das Mischen von Kautschuk oder Plasten verwendeten Typs wie eines Banbury-Mischers und/oder eines Walzenmischers innig vermischt, um die gewünschte Dispersion zu gewährleisten. Die Kautschukzusammensetzungen werden nach Standard-Industrierezepturen, sowohl für eine Naturkautschuk als auch für eine Synthesekautschuk enthaltende Formulierung gemischt. Die entstehenden zu behandelnden Vulkanisate werden bei 145°C (293°F) 15 und 30 Minuten lang gehärtet, wenn Naturkautschuk verwendet wird, und 35 und 50 Minuten lang, wenn ein Synthesekautschuk, in diesem Falle Styrol-Butadien-Kautschuk, verwendet wird. Zur Beurteilung der Leistungen der erfindungsgemäßen Ruße werden die nachstehenden Rezepturen verwendet, wobei die Mengen in Gewichtsteilen angegeben sind.

Ingrediens	Naturkautschuk-rezeptur	Synthesekautschuk-rezeptur
Polymer	100 Naturkautschuk	100 Styrol-Butadien-Kautschuk
Zinkoxid	5,0	3,0
Schwefel	2,5	1,75
Stearinsäure	3,0	1,0
Altax (MBTS)	0,6	—
N-tart-Butyl-2-benzo-thiazol-sulfenamid	—	1,0
Ruß	50	50

Physikalische Eigenschaften*

Beispiel Nr.	1	2
Bei Naturkautschuk		
300% Modul, kp/cm^2, 15 Minuten	+10,55	+3,52
300% Modul, kp/cm^2, 30 Minuten	+2,82	−2,82
Zugfestigkeit, kp/cm^2, 30 Minuten	−44,4	−35,2
Bei Styrol-Butadien-Kautschuk		
Extrusionsschrumpfung, %	90,4	91,2
300% Modul, kp/cm^2, 35 Minuten	−35,2	−35,9
300% Modul, kp/cm^2, 50 Minuten	−28,1	−35,2
Dehnung, kp/cm^2, 50 Minuten	−1,41	+0,703
Zugfestigkeit, kp/cm^2, 50 Minuten	−87,9	−84,3

* Alle vorstehend aufgeführten Daten beziehen sich auf IRB Nr. 4 (Industrie-Bezugsruß Nr. 4)
Die übrigen Beispiele werden gemäß Beispiel 1 und 2 mit den in der nachstehenden Tabelle angeführten Ausnahmen ausgeführt.

Tabelle II

Beispiel Nr.	3	4	5	6	7
Primarluft mittlerer Geschwindigkeit in m^3/Std.	0,64	0,45	0,64	0,51	0,45
Primär-Naturgas, m^3/Std.	0,049	0,034	0,034	0,027	0,024
Primärverbrennung Äquivalenzverhältnis	0,71	0,71	0,80	0,50	0,50
Beschickungsmaterial l/Std.	575	565	583	600	560
Beschickungsmaterial at	10,2	11,6	10,2	8,3	7,03
Öffnungsgröße, mm	1,40	1,20	1,40	1,32	1,32
stromab eingeleitete Luft, m^3/Std.	—	0,192	—	0,128	0,193
Stromab eingeleitetes Naturgas, m^3/Std.	—	0,010	—	0,0097	0,0145
Stromab-Verbrennung Äquivalenzverhältnis	—	0,71	—	0,71	0,71
stromab eingeleitetes Oxydationsmittel, %	—	30	—	20	30
Gesamtverbrennung Äquivalenzverhältnis	3,89	3,85	3,73	3,83	3,63
Abschreckung, m	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7

Die analytischen Werte der vorstehend aufgeführten Ruße und die Beurteilung der physikalischen Eigenschaften sind in der nachstehenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Analytische Werte und physikalische Eigenschaften von Rußen der Beispiele 3–7, bezogen auf IRB Nr. 4

Beispiel Nr.	3	4	5	6	7
Jodzahl	32	39	34	39	38
Jod-spezifische Oberfläche, m^2/g	25,8	30	24,2	27,9	29,5
Tönungskraft, % SRF	96	115	98	122	119
DBP-Absorption, cm^3/100 g bei Pellets	144	86	114	90	86
Bei Naturkautschuk					
300 % Modul, kp/cm^2 15 Minuten	+5,98	−14,1	+2,82	−7,75	−10,55
300 % Modul, kp/cm^2 30 Minuten	−5,28	−27,4	−7,03	−11,95	−16,9
Zugfestigkeit, kp/cm^2 30 Minuten	−56,2	−42,2	−45,8	−21,8	−28,8
Bei Styrol-Butadien-Kautschuk					
Extrusionsschrumpfung, %	88,6	97,4	92,0	96,6	97,1
300 % Modul, kp/cm^2 35 Minuten	−42,9	−71,0	−52,8	−51,3	−59,2
300 % Modul, kp/cm^2 50 Minuten	−32,4	−56,8	−47,2	−51,4	−57,7
Dehnung, kp/cm^2	−0,35	+9,85	+1,41	+5,63	+4,22
Zugfestigkeit, kp/cm^2 50 Minuten	−105,5	−78,0	−102,0	−64,7	−92,2

Bei der Betrachtung der vorstehend angeführten Daten soll Beispiel 1 mit Beispiel 2, Beispiel 3 mit Beispiel 4 und Beispiel 5 mit den Beispielen 6 und 7 verglichen werden. Dadurch ist es möglich, die Auswirkungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz genau festzustellen. Das bemerkenswerteste Merkmal der Erfindung besteht darin, daß nun ein Verfahren zur Verfügung steht, mit dem die Strukturmerkmale eines Rußes erniedrigt werden können, ohne daß die Teilchengröße des Rußes wächst. Wenn die Erfindung eine Tendenz zeigt, so scheint es tatsächlich, daß die Teilchengröße — wenn überhaupt verändert — verringert wird. Das geht aus einer Gesamteinschätzung der analytischen Eigenschaften der hier erzeugten Ruße im Vergleich mit auf ähnliche Weise, aber ohne Anwendung der erfindungsgemäßen Verbesserung, erzeugten Ruße hervor.

Aus den vorstehenden Daten ist ersichtlich, daß wenn auch alle anderen Dinge im wesentlichen gleich sind, der stromab erfolgende Zusatz eines gewissen Teils der für die Erzeugung des gewünschten Rußes erforderlichen Gesamtoxydationsmittelmenge in der bei dieser Erfindung praktizierten Weise zur Erzeugung eines Rußes führt, der die gleiche oder eine kleinere Teilchengröße aufweist. Das wird durch eine Kombination der ansteigenden Werte für die Jod-spezifische Oberfläche, Tönungskraft und Jodzahl dargestellt. Die Verringerung der Strukturmerkmale zeigt sich nicht nur durch die beachtliche Reduzierung der DBP-Werte, sondern auch durch die erhöhten Extrusionsschrumpfungswerte von Styrol-Butadien-Kautschukformulierungen, in die die Ruße eingearbeitet sind. Im allgemeinen werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Ruße erzeugt, die sowohl bei Natur- als auch bei Synthesekautschuk zu verringertem Modul und erhöhter Zugfestigkeit führen. Außerdem wird durch das Verfahren weitgehend das Problem gelöst, das gelegentlich bei der industriellen Produktion von halbverstärkenden Rußen auftritt, und zwar das Vorhandensein von Kokskugeln.

Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die erhöhte Ausbeute und der Kohlenstoffausnutzungsgrad von 6 bis 12 % im Vergleich mit dem herkömmlichen Verfahren zur Herstellung der halbverstärkenden Rußsorten.

Beispiel 8

Bei diesem Beispiel wird eine stärker bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dargestellt. In diesem Falle wird das Oxydationsmittel, und zwar Luft, in seiner ursprünglichen Form und nicht nach vorhergehender Umsetzung mit einem Brennstoff zur Erzeugung von Verbrennungsgasen, stromab eingeleitet. Während die mit der Verwendung von Oxydationsmittel in Form von Verbrennungsgasen, wie bei den vorstehenden Beispielen gezeigt, verbundenen Vorteile erhalten bleiben, ist die

Verwendung von reinem Oxydationsmittel bei diesem Prozeß nicht nur ein einfacheres Verfahren, sondern auch ökonomischer. Bei diesem Beispiel wird auch ein anderes Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial eingesetzt, und zwar ein Äthylenprozeßteer, auf den als Imperial-Dampfkrackbodenprodukte Bezug genommen wird. Bei dem Äthylenteer handelt es sich um einen Brennstoff mit einem Kohlenstoffgehalt von 91,2 Gew.-%, einem Wasserstoffgehalt von 7,28 Gew.-%, einem Schwefelgehalt von 1,2 Gew.-%, einem Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von 0,95, einem B.M.C.I.-Korrelationsindex von 134, einer API-Dichte in Übereinstimmung mit ASTM D-287 von −3,6, einer Dichte in Übereinstimmung mit ASTM D-287 von 1,11, einer SSU-Viskosität (ASTM D-88) bei 54 °C (130 °F) von mehr als 1 000, einer SSU-Viskosität (ASTM D-88) bei 99 °C (210 °F) von 106 und einem Asphaltgehalt von 19,5 %.

Das Verfahren nach Beispiel 1 wird verfolgt, und in Übereinstimmung damit werden auf 288 °C (550 °F) vorgewärmte Luft mit einer mittleren Geschwindigkeit von 2,25 m^3/Std. (262,9 Kubikfuß/Stunde) und Naturgas mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,123 m^3/Std. (14,4 Kubikfuß/Stunde) in die Primärverbrennungszone eingeleitet, um die Verbrennungswärme der ersten Stufe mit einem Äquivalenzverhältnis von 0,52 (oder 191 % Primärverbrennung) zu erzeugen. Das Beschickungsmaterial — Äthylenprozeßteer — wird dann mit einer Geschwindigkeit von 3130 l/Std. (827 Gallonen pro Stunde) und unter einem Druck von 12,3 at (175 psig) durch sechs Öffnungen eingeleitet, von denen vier einen Durchmesser von 2,56 mm (0,101 Zoll) und die übrigen zwei einen Durchmesser von 2,26 mm (0,089 Zoll) haben. An einem Punkt in Stromrichtung nach der Beschickungsmaterialeinspritzung wird auf 288 °C (550 °F) vorgewärmte Luft tangential mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,495 m^3/Std. (58,1 Kubikfuß/Stunde) in einer Menge von 18,1 % der für die Erzeugung der erwünschten Rußе erforderlichen Gesamtmenge in die Reaktionszone eingeleitet. Kaliumchlorid wird bei einer Gesamtverbrennung von Äquivalenzverhältnis 4,44 (oder 22,5 % Verbrennung) zugesetzt, und es wird an einer Stelle 13,1 m (43 Fuß) stromab vom Punkt der Beschickungsmaterialeinspritzung mit Wasser abgeschreckt.

Der Ruß wird mit einer guten Ausbeute erzeugt und hat eine Jodzahl von 35, eine Jod-spezifische Oberfläche von 28 m^2/g, eine Tönungskraft von 121 % und eine DBP-Absorption (bei Pellets) von 91 cm^3/100 g.

Wäre dieses Beispiel ohne den stromab erfolgenden Zusatz von Luft durchgeführt worden, so wäre ein Ruß mit im wesentlichen der gleichen Teilchengröße, aber auch mit einer viel höheren Struktur (DBP) erzeugt worden. Wenn man einen Ruß höherer Struktur erzeugt hätte und versuchen würde, die Struktur durch den Zusatz von Kaliumchlorid auf einen akzeptablen Wert zu reduzieren, denn wäre außerdem eine so große Menge Kaliumchlorid erforderlich, daß die Tönung auf einen nicht akzeptablen Wert erhöht würde. Auf ähnliche Weise können andere Oxydationsmittel einschließlich Sauerstoff oder sauerstoffangereicherte Luft u. ä. erfolgreich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Die Erfindung ist zwar mit Bezug auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben worden, ist aber nicht darauf beschränkt, und es versteht sich, daß Abweichungen und Modifikationen, die Fachleuten naheliegend erscheinen, möglich sind, ohne vom Wesen und Umfang der Erfindung abzuweichen.

Die Ausführungsformen der Erfindung, in denen ein ausschließliches Eigentumsrecht oder ein Privileg beansprucht wird, sind folgendermaßen definiert: