

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

266 261

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 277/72

(21) PV 8119-87.W
(22) Prihlášené 13 11 87

(40) Zverejnené 11 04 89
(45) Vydané 13 07 90

(75)

Autor vynálezu

KOUDELKA LADISLAV ing. CSC., PRIEVIDZA, HLINŠŤÁK KAROL ing.,
BRATISLAVA, PÁTEK VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob spracovania smôl

(57). Spôsob spracovania smôl z výroby gumárenských urýchľovačov na báze 2-merkaptobenzotiazolu tak, že smoly sa za normálneho alebo zvýšeného tlaku, s výhodou pri 5 až 20 MPa, tepelne štiepia bez prístupu vzduchu alebo kyslíka po dobu 0,2 až 6 h pri teplote 200 až 500 °C a z produktov štiepenia sa oddeľia plynné podiely a s výhodou sa z nich získa síra a/alebo sírovodík.

Vynález sa týka spôsobu spracovania organických smolovitých látok, vznikajúcich pri výrobe gumárenských urýchľovačov na báze merkaptobenzotiazolu tak, že sa podrobia tepelnému štiepeniu a vzniklý plyný podiel sa použije ako zdroj síry a/alebo sírovodíka.

Pri výrobe gumárenských urýchľovačov na báze merkaptobenzotiazolu, najmä pri výrobe samotného 2-merkaptobenzotiazolu, 2,2'-dibenzotiazylidisulfidu, N(morfolinyl)-2-benzotiazyl-sulfenamidu a iných prechádza určitá časť surovín a medziproduktov na organické smolovité kondenzáty, technologicky označované ako smoly, ktoré sa z výroby odvádzajú ako nežiadúci odpad a buďto sa rôznym spôsobom spaľujú alebo sa skladujú na skládkach tuhých odpadov. Množstvo týchto smol a ostatných neprchavých odpadov je relatívne vysoké, do 35 % vzhľadom k výrobe hlavných produktov podľa druhu urýchľovača a spôsobu jeho výroby. Obsahujú vysoký podiel organicky viazanej síry (do 30 hmot. %) a dusíka (až 15 hmot. %) a ich skladovanie alebo spaľovanie je preto spojené so značnými ekologickými problémami.

V publikovanej odbornej literatúre sa problému spracovania smol venuje len malá poroznosť. Časť týchto látok sa môže pridávať do cestných asfaltov alebo po zmiešaní napr. s polyvinylchloridom použiť ako hydroizolačná hmota. Tieto spôsoby však zďaleka nevystihujú všetky možnosti spracovania týchto látok. Vysoký obsah síry, nevýhodný pri týchto postupoch a pri spaľovaní smol ako takých, dáva predpoklad pre ich výhodné využitie ako zdroj síry a/alebo sírnych zlúčenín.

Podľa tohto vynálezu sa organické smolovité kondenzáty z výroby gumárenských urýchľovačov na báze 2-merkaptobenzotiazolu spracovávajú tak, že sa za normálneho alebo zvýšeného tlaku, s výhodou pri 5 až 20 MPa, tepelne štiepia bez prístupu vzduchu alebo kyslíka po dobu 0,2 až 6 hodín, s výhodou 0,3 až 3 hodiny, pri teplote 200 až 500 °C, s výhodou 350 až 450 °C, z produktov štiepenia sa oddelia plyné podiely a s výhodou sa z nich získa síra a/alebo sírovodík.

Termolabilné smoly sa pri zvýšenej teplote rozkladajú na plyné produkty a polotekutý zvyšok. Do plynnej fázy pritom okrem oxidu uhličitého a dusíka prechádza najmä vo forme sírovodíka aj časť síry, pôvodne viazanej do zložitej organickej zlúčeniny a ďalej určitý podiel uhľovodíkov, ktoré zvyšujú energetický obsah plynu. Voľbu podmienok pyrolýzy je možné upravovať tak množstvo a zloženie plynnej fázy ako aj (do určitej miery) konzistenciu pyrolýzného zvyšku. Pri nižších tlakoch je zvyšok polotuhý s obsahom tuhých častíc, zatiaľ čo pri vyššom tlaku prevládajú polotekuté až tekuté zložky až do teplôt okolo 450 °C, nad ktorými už opäť prevládajú tuhé podiely vo zvyšku. Stúpanie teploty podporuje zvýšenú tvorbu plynnej fázy a zlepšuje účinnosť prechodu síry do plynu najmä vo forme sírovodíka, v menšej miere ako nízkomolekulárnych sírnych zlúčenín.

Pri pyrolýze za normálneho tlaku prechádza do plynnej podoby len menšia časť smol, väčšia časť produktov v priebehu pyrolýzy destiluje a získa sa ako kvapalný podiel. Pyrolýzny zvyšok je čierny a tuhý, krehkej konzistencie.

Z týchto dôvodov je možné ako optimálne pracovné podmienky uviesť teploty medzi 350 a 450 °C, tlaky 5 až 20 MPa a reakčný čas 0,3 až 3 hodiny. Za týchto podmienok prejde do plynnej fázy okolo 50 % síry, prítomnej v pôvodných smolách, zatiaľ čo pyrolýzny zvyšok je pri pracovnej teplote nad 80 °C ešte dobre manipulovateľný.

Získaný pyrolýzny plyn môže byť použitý ako zdroj síry, pričom obsah uhľovodíkov v ňom (prevažne etán a etylén) uľahčuje jeho spracovanie na síru napr. spálením v Clausovej peci. Je však možné z neho získať síru alebo aj sírovodík niektorým zo známych spôsobov, napr. absorpcne, adsorpcne a pod.

Výhody postupu podľa vynálezu sú ilustrované v prípojených príkladoch. Spočívajú jednak v podstatnom znížení množstva odpadných smol prevedením ich značnej časti do zúžitkovateľnej plynnej formy, jednak v ekologicky dôležitom znížení obsahu síry v pyrolýznom zvyšku a

v jej prevedení do plynnej fázy, odkiaľ sa vo vhodnej forme môže rôznymi spôsobmi technologicky a ekonomicky izolovať. Pyrolýzny zvyšok je pri teplotách pod 80 °C tuhý, prakticky bez zápachu a môže sa ľahko použiť na rovnaké účely ako pôvodné smoly predpyrolýzou.

P r í k l a d 1

Pyrolýzou smôl obsahujúcich C 48,8 hmot. %, H 6,0 hmot. %, N 11,3 hmot. % a S 19,9 hmot. % v inertnom dusíkovom prostredí pri teplote 280 °C 0,5 hodín vzniklo pri tlaku 7,0 MPa 18,5 hmot. % plyných produktov. Pyrolýzny zvyšok bol v podobe tmavého až čierneho produktu, ktorý bol kvapalný pri teplote nad 80 °C. Plyný produkt obsahoval 8,0 hmot. % sírnych látok, prevážne H₂S, ďalej 9,0 % organických nesírnych látok, hlavne etán a etylén, a zvyšok boli inerty, t. j. CO₂, N₂ a O₂. Z pôvodných smôl prejde do plyného produktu 7,5 % síry a 9,7 % C a H v podobe C_nH_n.

P r í k l a d 2

Pyrolýzou smôl rovnakého zloženia v inertnom dusíkatom prostredí po dobu jednej hodiny pri teplote 450 °C a tlaku 15,3 MPa vzniklo 50,8 hmot. % plyného produktu. Pyrolýzny zvyšok bol čierny a kvapalný pri teplote nad 85 °C. V plynnom podiele bolo 29,2 hmot. % organických sírnych látok, prevážne H₂S, 25,5 hmot. % organických nesírnych látok a zvyšok inerty, t. j. CO₂, N₂, O₂ a CO. Z pôvodných smôl prešlo do plyných produktov 65,6 % S. Zvyšok obsahoval 14,0 hmot. % S.

P r í k l a d 3

Pyrolýzou smôl rovnakého zloženia v inertnom, dusíkovom prostredí pri teplote 400 °C po dobu 1 hodiny pri atmosférickom tlaku vzniklo 20,0 hmot. % plyného produktu, 61,8 hmot. % kvapalného produktu, oddestilovaného v priebehu pyrolýzy a 18,2 hmot. % pyrolýzneho zvyšku. Pyrolýzny plyn obsahoval 24,9 hmot. % organických sírnych látok, prevážne H₂S, 12,3 hmot. % organických nesírnych látok a zvyšok inerty, t. j. CO₂, N₂, O₂ a CO. Produkt oddestilovaný v priebehu pyrolýzy obsahoval 8,5 hmot. % S. Pyrolýzny zvyšok bol čierny, krehkej povahy, ktorý sa netopil ani pri teplote nad 350 °C. V plynnom produkte bolo 24,1 % a v kvapalnom produkte 38,2 % síry z pôvodného obsahu síry v smolách.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob spracovania smôl z výroby gumárenských urýchľovačov na báze 2-merkaptobenzotiazolu vyznačený tým, že smoly sa za normálneho alebo zvýšeného tlaku, s výhodou pri 5 až 20 MPa, tepelne štiepia bez prístupu vzduchu alebo kyslíka po dobu 0,2 až 6 hodín, s výhodou 0,3 až 3 hodiny, pri teplote 200 až 500 °C, s výhodou 350 až 450 °C, z produktov štiepenia sa oddelia plyné podiely, ktoré sú zdrojom síry a/alebo sírovodíku.