

19



Octrooiraad
Nederland

11 9401326

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraag om octrooi: 9401326

22 Ingediend: 17.08.94

51 Int.Cl.⁸
C10G1/10, B29B17/00, C08J11/14,
C08J11/16

43 Ter inzage gelegd:
01.04.96 i.e. 96/04

71 Aanvrager(s):
Nishikawa Rubber Co., Ltd. te Hiroshima, Japan
(JP).
Nakamichi Yamasaki te Sagawa, Japan (JP).

72 Uitvinder(s):
Nakamishi Yamasaki te Takaoka(JP)
Kenji Tsuda te Hiroshima(JP)
Hiroyuki Okuda te Hiroshima(JP)
Toshinari Tenno te Hiroshima(JP)

74 Gemachtigde:
Drs. A.J.W. Hooiveld c.s. te 1070 AG
Amsterdam.

54 Een werkwijze voor het ontzwavelen van zwavelhoudende samenstellingen door middel van een hydrothermische reactie en een werkwijze voor het omzetten van ge vulcaniseerde rubber in olie, door gebruikmaking van superkritische waterige vloeistoffen.

57 Beschreven wordt een werkwijze voor het ontzwavelen van een zwavelhoudende samenstelling. Volgens de werkwijze wordt een zwavelhoudende samenstelling verschaft, aan de samenstelling worden een waterig medium en een zwavel-absorbens toegevoegd en het verkregen mengsel wordt onder speciale omstandigheden onderworpen aan een hydrothermische reactie, ter verkrijging van een ontzwaveld produkt. Wanneer de zwavelhoudende samenstelling wordt gevormd door ge vulcaniseerde rubber, kan het rubber worden omgezet in olie-achtige substanties door het rubberprodukt onder superkritische omstandigheden, waarbij gebruik wordt gemaakt van een waterig medium. De omzettingsreactie wordt vergemakkelijkt door toevoeging van metaaloxiden of metaalzouten.

NL A 9401326

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

EEN WERKWIJZE VOOR HET ONTZWAVELLEN VAN ZWAVELHOUDENDE
SAMENSTELLINGEN DOOR MIDDEL VAN EEN HYDROTHERMISCHE REACTIE
EN EEN WERKWIJZE VOOR HET OMZETTEN VAN GEVULCANISEERDE
RUBBER IN OLIE, DOOR GEBRUIKMAKING VAN SUPERKRITISCHE
5 WATERIGE VLOEISTOFFEN

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

1. Gebied van de uitvinding

10

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het ontzwavelen van zwavelhoudende samenstellingen door middel van een hydrothermische reactie. Hierdoor wordt het mogelijk fossiele brandstoffen te ontzwavelen om bij de
15 bereiding van polymeren het schadelijke zwavelbestanddeel te kunnen elimineren en om ge vulcaniseerde rubberprodukten te kunnen regenereren. De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het in olie omzetten van ge vulcaniseerde rubberprodukten, zoals banden, slangen en
20 dergelijke uit rubber vervaardigde artikelen voor recyclingdoeleinden. Verder heeft de uitvinding betrekking op een katalysator die kan worden toegepast bij de reactie waarbij ge vulcaniseerde rubberprodukten worden omgezet in olie.

25

2. Beschrijving van de stand der techniek

Zoals bekend in de techniek zijn hydro-ontzwavelingsprocessen op grote schaal toegepast voor zuiverings- en ontzwavelingsdoeleinden. Zo is bijvoorbeeld het "pan" proces
30 toegepast voor het regenereren van ge vulcaniseerde rubber. Bij de bekende hydro-ontzwavelingsprocessen deed zich echter het probleem voor dat nevenprodukten werden gevormd, terwijl zich tevens het probleem voordeed dat het bij het
35 regenereren van ge vulcaniseerde rubber onvermijdelijk is dat het zwavelbestanddeel achterblijft in de geregenereerde rubber. Meer in het bijzonder, de bekende werkwijzen kennen nadelen doordat nevenprodukten worden gevormd en doordat

ontzwaveling slechts in geringe mate plaatsvindt.

In het algemeen heeft men ge vulcaniseerde rubberprodukten gebruikt voor de vorming van geregenereerd rubber, 5 bijvoorbeeld door toepassing van het hierboven genoemde "pan" proces, waarbij de dwarsverbindingen worden verbroken. Een andere mogelijkheid was het verbranden van ge vulcaniseerde rubberprodukten in verbrandingsovens, met het oog op de terugwinning van thermische energie. Het 10 gebruik van ge vulcaniseerde rubberprodukten voor de vorming van geregenereerd rubber betekent dat deze produkten hergebruikt worden, het is echter geen echte recycling. Anderzijds worden bij de terugwinning in de vorm van thermische energie na verbranding de rubberprodukten niet 15 gebruikt als een nieuw te vormen grondstof, de toegevoegde waarde is in dat geval gering.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

20 De onderhavige uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze te verschaffen voor het ontzwavelen van zwavelhoudende samenstellingen, waarbij een zeer hoge ontzwavelingsgraad kan worden bereikt zonder dat dit een nadelige invloed heeft op de samenstellingen.

25

Verder stelt de uitvinding zich ten doel te voorzien in een ontzwavelingsproces waarbij gebruik wordt gemaakt van een hydrothermische reactie, waarbij het ontzwavelen van fossiele brandstoffen, het elimineren van het schadelijke 30 zwavelbestanddeel bij de bereiding van polymeren en het regenereren van ge vulcaniseerde rubber op doelmatige wijze kunnen plaatsvinden.

Verder stelt de uitvinding zich ten doel een werkwijze te 35 verschaffen voor de omzetting of ontbinding van ge vulcaniseerde rubberprodukten in koolwaterstoffen met een laag molecuulgewicht, waarbij een hoge mate van omzetting wordt

bereikt.

Nog een verdere doelstelling van de uitvinding is het
verschaffen van een katalysator die op doelmatige wijze kan
5 worden gebruikt bij de werkwijze voor het omzetten of
ontbinden van ge vulcaniseerde rubberprodukten.

Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt een
werkwijze verschaft voor het ontzwavelen van een zwavelhou-
10 dende samenstelling, waarbij volgens de werkwijze een
zwavelhoudende samenstelling wordt verschaft, een waterig
medium en een zwavel-absorbens aan de samenstelling worden
toegevoegd en het verkregen mengsel wordt ondeworpen aan
een hydrothermische reactie bij een temperatuur van 350 -
15 420 °C en een druk van minstens 150 kg/cm², gedurende een
tijd die voldoende lang is om de ontzwaveling te doen
plaatsvinden. Bij voorkeur wordt als het waterige medium
een alkalische oplossing in water gebruikt, ofschoon het
eveneens mogelijk is water te gebruiken. Wanneer het
20 ontzwavelen van de samenstelling onder de hierboven
aangeduide hydrothermische omstandigheden geschiedt, neemt
de reactiesnelheid aanzienlijk toe.

Volgens een verdere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt
25 tevens voorzien in een werkwijze voor het omzetten van
ge vulcaniseerde rubber produkten in een oliemengsel dat
hoofzakelijk is samengesteld uit koolwaterstoffen, waarbij
volgens de werkwijze een met zwavel of peroxyde ge vulcani-
seerd rubberprodukt wordt verschaft, aan het rubberprodukt
30 een waterig medium wordt toegevoegd en het verkregen
mengsel aan een ontbindingsproces wordt onderworpen aan een
ontbindingsproces onder de volgende superkritische
omstandigheden, een temperatuur van 374 - 500 °C en een
druk van minstens 225 kg/cm², waarbij een olie-achtige
35 substantie wordt verkregen die voornamelijk is samengesteld
uit gemengde koolwaterstoffen. Bij een voorkeursuitvoering
van de uitvinding wordt een metaalzout of een metaaloxys

in een hoeveelheid van minstens 5 gew.% van het rubberprodukt aan het mengsel toegevoegd om de ontbinding van het ge vulcaniseerde rubberprodukt met behulp van het superkritische waterige medium te vergemakkelijken.

5

KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

- 10 - Figuur 1 toont een stroomschema van een ontzwavelingsproces volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding;
- Figuur 2 toont een stroomschema van een proces voor het omzetten of ontbinden van ge vulcaniseerde rubber in een koolwaterstofmengsel;
- 15 - Figuur 3 toont een grafiek waarin het type reactieprodukt is weergegeven in relatie tot de variaties in temperatuur en druk van een waterig medium;
- Figuur 4 toont een grafiek waarin de vullingsgraad is weergegeven in relatie tot de temperatuur- en drukvaria-
20 ties van een waterig medium;
- Figuur 5 toont een grafiek waarin de relatie tussen de opbrengst aan koolwaterstofolie en het gewichtspercentage
25 proefrubber is weergegeven;
- Figuur 6 toont een grafiek waarin de relatie tussen de opbrengst aan koolwaterstofolie en de vullingsgraad is weergegeven;
30
- Figuur 7 toont een grafiek waarin de opbrengst aan koolwaterstofolie of de gewichtshoeveelheid kleverige stof is weergegeven in relatie tot de variaties in de reactietemperatuur;
35
- Figuur 8 toont een grafiek waarin de opbrengst aan koolwaterstofolie of de gewichtshoeveelheid kleverige

94 0 1 3 2 6 4

stof is weergegeven in relatie tot de variaties in de reactietijd;

- 5 - Figuur 9 toont een grafiek waarin de opbrengst aan koolwaterstofolie of de gewichtshoeveelheid kleverige stof is weergegeven in relatie tot de variaties in de concentratie NaOH in een oplossing in water van NaOH;
- 10 - Figuur 10 toont een grafiek waarin de relatie tussen de olie-opbrengst en de reactietijd is weergegeven wanneer geen gebruik wordt gemaakt van een uit metaalzout of metaaloxys bestaande katalysator;
- 15 - Figuur 11 toont een grafiek waarin de relatie tussen de olie-opbrengst en de reactietijd is weergegeven wanneer de omzettingsreactie plaatsvindt in aanwezigheid van een uit metaalzout of metaaloxys bestaande katalysator;
- 20 - Figuur 12 toont schematisch het ontzwavelingsmechanisme volgens de uitvinding; en
- Figuur 13 toont een schematische weergave van de omzettingsreactie in koolwaterstofolie volgens de onderhavige uitvinding.

25

VOORKEURSUITVOERINGEN VAN DE UITVINDING

- Bij het ontzwavelingsproces volgens één uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt eerst een zwavelhoudende organische
- 30 samenstelling of een zwavelhoudend organisch produkt verschaft. Indien het gaat om een vaste samenstelling of produkt, wordt de samenstelling of het produkt in fijne stukjes gesneden of verdeeld. Vervolgens wordt een waterig medium aan de samenstelling of het produkt toegevoegd,
- 35 alsmede een zwavel-absorbens. Het verkregen waterige mengsel of de oplossing ondergaat vervolgens een hydrothermische behandeling onder speciale omstandigheden, teneinde

in fasen gescheiden produkten te verkrijgen, waaronder een organische fase, een waterfase en een vaste fase. Wanneer de organische fase van de andere fasen wordt gescheiden en wordt gefractioneerd, ontstaat een nagenoeg zwavelvrij
5 organisch produkt.

Verwezen wordt naar de bijgaande tekeningen en in het bijzonder naar figuur 1. Figuur 1 toont een werkwijze voor het ontzwavelen van een ge vulcaniseerd rubberprodukt dat
10 kenmerkend is voor de zwavelhoudende samenstelling, volgens één uitvoeringsvorm van de uitvinding. Zoals in de figuur is weergegeven wordt eerst ge vulcaniseerde rubber ver-
15 schaft. Bij voorkeur wordt het rubber in fijne stukjes gesneden of verdeeld. Vervolgens wordt aan de fijne stukjes een waterig medium toegevoegd, alsmede een zwavel-absor-
20 bens, waarna het mengsel een hydrothermische behandeling en een scheiding in fasen ondergaat, ter verkrijging van een organische fase, een waterfase en een metaalsulfide. Wanneer de organische fase wordt gefractioneerd, kunnen
20 koolwaterstofolie en teer worden verkregen.

De bij de onderhavige uitvinding als uitgangsmateriaal gebruikte zwavelhoudende samenstelling of het zwavelhouden-
de produkt kan worden gevormd door een groot aantal
25 ge vulcaniseerde rubbersoorten, zoals ge vulcaniseerde natuurrubber, ge vulcaniseerde synthetische rubber, zoals rubber met ethyleen-propyleen-dieenmethyleen bindingen en dergelijke, fossiele brandstoffen, bij de bereiding van polymeren als uitgangsmateriaal gebruikte monomeren, voor
30 zover als daarin zwavelbindingen aanwezig zijn.

Indien het bij de als uitgangsmateriaal gebruikte samen-
stelling of produkt gaat om een vaste samenstelling of produkt, verdient het de voorkeur de samenstelling of het
35 produkt in fijne stukjes te snijden of te verdelen, teneinde de hydrothermische behandeling te vergemakkelijken.

94 0 1326

Bij het ontzwavelingsproces volgens de uitvinding wordt de als uitgangsmateriaal gebruikte samenstelling of het produkt vervolgens gemengd met een waterig medium of een zwavelabsorbens. Als het waterig medium kan bijvoorbeeld
5 water of een basische oplossing in water worden gebruikt. De basische oplossing in water is bijvoorbeeld een oplossing in water van een alkalimetaal of een aardalkali-metaalhydroxyde of zout, zoals NaOH, KOH, Ca(OH)_2 of dergelijke. Bij voorkeur wordt een basische oplossing in
10 water van 1 - 5 N gebruikt. Meer nog bij voorkeur wordt NaOH gebruikt, omdat deze stof goed verkrijgbaar is. Indien water wordt gebruikt, duurt het langer voordat dezelfde mate van ontzwaveling wordt bereikt of voordat de hydro-thermische behandeling voltooid is. Als zwavelabsorbens
15 kunnen bijvoorbeeld metaalzouten zoals $\text{Pd(NO}_3)_2$, $\text{Fe(ClO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en dergelijke en metaaloxiden zoals ZnO, CoO, MoO_3 , NiO en dergelijke worden gebruikt.

De zwavelabsorbens dient te worden toegevoegd in een
20 hoeveelheid die gelijk is aan of groter is dan de hoeveelheid zwavel in het uitgangsmateriaal. In dit verband geldt echter dat het bij met zwavel ge vulcaniseerde rubber, waarbij ZnO of een dergelijk vulcaniseringshulpmiddel aanwezig is in een hoeveelheid zoals hierboven gesteld,
25 niet altijd noodzakelijk is om nog zwavelabsorbens toe te voegen.

Het mengsel bestaande uit uitgangsmateriaal, een waterig medium en een zwavelabsorbens wordt onderworpen aan een
30 hydrothermische behandeling, in aanwezigheid van water met een hoge temperatuur, dat onder hoge druk staat. De hydrothermische behandeling vindt gebruikelijk plaats in een drukbestendige houder, zoals een autoclaaf, bij een temperatuur van 350 - 420 °C en een druk van minstens 150
35 kg/cm^2 , gedurende een tijd die voldoende lang is om het ontzwavelingsproces te doen plaatsvinden. De reactietijd wordt bij voorkeur zo gekozen dat een (hieronder nader te

definiëren) zwavelgehalte van niet meer dan 0.5% wordt bereikt.

Verschillende parameters hebben elk in meerdere of mindere mate invloed op het ontzwavelingsproces door middel van de hydrothermische behandeling, waaronder de vullingsgraad, het gewichtspercentage uitgangsmateriaal, de reactietijd en het zwavelgehalte. Deze parameters worden in de onderhavige uitvinding als volgt gedefinieerd.

10

Vullingsgraad (%): $(\text{totale volume aan uitgangsmateriaal en waterig medium}) / (\text{inwendig volume van een autoclaaf}) \times 100$

Gewichtspercentage uitgangsmateriaal: $(\text{gewicht van het uitgangsmateriaal}) / (\text{totale gewichtshoeveelheid uitgangsmateriaal en waterig medium}) \times 100$

Reactietijd: retentietijd na het bereiken van een vooraf bepaalde reactietemperatuur

20

Zwavelgehalte (%): $(\text{hoeveelheid zwavel in een eindolieprodukt}) / (\text{hoeveelheid zwavel in het uitgangsmateriaal}) \times 100$

Onder de hierboven nader beschreven reactie-omstandigheden vindt een sterke ionisatie plaats in het reactiesysteem, waardoor de hydrothermische reactie zeer actief verloopt. Dit heeft een duidelijke toename van de reactiesnelheid tot gevolg. De zwavelbindingen in de vaste, vloeibare of gasvormige samenstelling of produkt, worden afgesneden. Het resulterende vrije zwavelbestanddeel wordt ogenblikkelijk gebonden aan het uit de zwavelabsorbens gevormde of oorspronkelijk in de samenstelling aanwezige metaalbestanddeel. Wanneer water wordt gebruikt bevat dit op zich geen ionische bestanddelen. In de uitgangssamenstelling of het uitgangsprодукt zijn echter ionische bronnen aanwezig, die in water worden ontbonden, wat leidt tot een hydrothermi-

94 0 1326

sche reactie op basis van het ionisatieproces. In dit opzicht verdient het de voorkeur wanneer gebruik wordt gemaakt van een basische oplossing in water met een normaliteit van minstens 1. In feite verloopt de reactie
 5 sneller wanneer een basische oplossing in water wordt gebruikt.

De vullingsgraad ligt bij voorkeur tussen 10 en 40%, terwijl het gewichtspercentage van het uitgangsmateriaal 30
 10 - 70% bedraagt. De redenen hiervoor zullen nader worden toegelicht aan de hand van een hieronder nader te beschrijven uitvoeringsvoorbeeld.

Zoals hierboven gesteld kan de werkwijze overeenkomstig
 15 deze uitvoeringsvorm van de uitvinding niet alleen worden toegepast bij het regenereren van gevulcaniseerde rubberprodukten, maar ook bij het ontzwavelen van fossiele brandstoffen zoals kolen, aardolie en aardgas, en tevens bij het verwijderen van het schadelijke zwavelbestanddeel
 20 uit uitgangsmaterialen die worden gebruikt bij de bereiding van polymeren.

De uitvinding zal hieronder nader worden uiteengezet aan de hand van een voorbeeld.

25

Voorbeeld

Gevulcaniseerd rubber, vervaardigd uit een samenstelling bestaande uit 100 gewichtsdelen rubber met ethyleen-
 30 propyleen-dieenmethyleen bindingen (EPDM), 3 gewichtsdelen dixylyldisulfide, 5 gewichtsdelen zinkoxyde, 2 gewichtsdelen zwavel en 5 gewichtsdelen accelerator DM, werd in fijne stukjes gesneden of verdeeld. Zoals in figuur 1 is weergegeven werden aan de fijne stukjes 3 gewichtsdelen ZnO
 35 toegevoegd, waarbij het ZnO dienst deed als zwavelabsorbens. Vervolgens werd aan het mengsel een NaOH oplossing in water van 1 N of zuiver water toegevoegd, in een hoeveel-

- heid van 23 gew.% van het als uitgangsmateriaal gebruikte rubber. Het mengsel werd met een vullingsgraad van 40% in een geschikte, drukbestendige houder, bijvoorbeeld een kleine autoclaaf, gebracht. Vervolgens werd de houder in
- 5 een op de netstroom werkende inductieoven geplaatst. De inhoud werd met een snelheid van 40 °C per minuut verhit tot een temperatuur van 420 °C, bij welke temperatuur de hydrothermische behandeling plaatsvond, met een behandel-
- 10 tijd van 30 minuten voor de NaOH oplossing in water en van 1,5 uur voor zuiver water. Het in fasen gescheiden produkt werd verkregen door fractioneren, ter verkrijging van stookolie voornamelijk bestaande uit koolwaterstoffen en teer.
- 15 De invloed van het type waterig medium op het zwavelgehalte in de olie was als volgt:

Waterig medium	Zwavelgehalte (%)
1N-NaOH oplossing in water	0,46
20 Zuiver water	5,6

Zoals uit de bovenstaande resultaten duidelijk zal zijn, verdient de basische oplossing in water de voorkeur.

- 25 Bij dit voorbeeld had het als uitgangsmateriaal dienende gevulcaniseerde rubber een zwavelgehalte van 3,1%, terwijl het zwavelgehalte van de als eindprodukt verkregen olie 0,028% bedroeg wanneer de NaOH oplossing in water werd gebruikt. De mate van ontzwaveling bedroeg zodoende 99,92%.
- 30 Het zal duidelijk zijn dat het ontzwavelingsproces volgens deze uitvoeringsvorm bijzonder doelmatig is.

- Bij het bovenstaande voorbeeld werd gaszwartvrij gevulcaniseerd rubber gebruikt. Overeenkomstige resultaten werden
- 35 behaald bij gebruik van gevulcaniseerde rubber dat een uit gaszwart bestaand additief bevatte.

9401326

Onderstaand volgt een beschrijving van een verdere uitvoeringsvorm van de uitvinding. Bij dit uitvoeringsvoorbeeld wordt als uitgangsmateriaal dienende gevulcaniseerde rubber onder superkritische omstandigheden omgezet in

5 koolwaterstofolie, waarbij gebruik wordt gemaakt van een waterig medium. Onder deze omstandigheden laat men via ionen optredende vloeistoffase-reacties en via radicalen optredende dampfase-reacties op homogene wijze plaatsvinden. Een zeer hoge reactiesnelheid is gewaarborgd.

10

Volgens deze uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt eerst een gevulcaniseerd rubberprodukt verschaft, zoals in figuur 2 is weergegeven. Het produkt wordt bij voorkeur in fijne stukjes gesneden of verdeeld, net zoals bij het eerste

15 uitvoeringsvoorbeeld. Aan de fijne stukjes wordt een waterig medium toegevoegd, zoals water of een basische oplossing in water. Daarna wordt het mengsel onder de superkritische omstandigheden van een waterig medium ontbonden in een olie-achtige substantie. Hierbij wordt het

20 reactiemengsel gescheiden in een oliephase en een waterfase, waarbij vaste stof wordt afgezet.

Het als uitgangsmateriaal dienende gevulcaniseerde rubberprodukt kan een rubberprodukt zijn dat is gevulcaniseerd met zwavel of met peroxyde. Tot dergelijke rubbersoorten horen niet alleen synthetische rubbersoorten, maar ook natuurlijke rubbersoorten. Met het oog op de kwaliteit van de uiteindelijke olie-achtige substantie verdient het

25 de voorkeur een synthetische rubbersoort, zoals bijvoorbeeld rubber met ethyleen-propyleen-dieenmethyleen bindingen, SBR, NBR, IIR en dergelijke te gebruiken.

30

Als het waterige medium dat wordt gemengd met het als uitgangsmateriaal dienende rubber kan water worden

35 gebruikt. Bij voorkeur wordt net zoals bij het eerste uitvoeringsvoorbeeld een basische oplossing in water gebruikt, waarbij een NaOH oplossing in water van 1 - 5 N

een kenmerkende oplossing is.

Het mengsel wordt onder superkritische omstandigheden, een temperatuur van 374 - 500 °C en een druk van minstens 225
5 kg/cm², behandeld in een drukbestendige houder. De als eindprodukt verkregen hoeveelheid olie-achtige substantie en de samenstelling daarvan kan in mindere of meerdere mate afhangen van verschillende reactieparameters, waaronder niet alleen de temperatuur en de druk, maar tevens de
10 reactietijd, het gewichtspercentage van het als uitgangsmateriaal gebruikte rubber, de vullingsgraad en het soort waterig medium dat wordt gebruikt. Bovendien is de aanwezigheid van een metaaloxys of een metaalzout in het reactiesysteem van grote invloed op de verkregen hoeveel-
15 heid eindprodukt en op de reactiesnelheid, zoals hieronder nader zal worden uiteengezet.

De reacties onder superkritische omstandigheden, waarbij de temperatuur hoger dient te zijn dan een kritische tempera-
20 tuur van 374 °C of meer, in een gesloten systeem zijn meer in het bijzonder weergegeven in figuur 3. Zoals duidelijk zal zijn aan de hand van figuur 3 vindt hydrolyse van ge vulcaniseerd rubber plaats bij een temperatuur van minder dan 200 °C. Bij een druk van minder dan 150 kg/cm² vindt
25 dehydratie en condensatie van het rubber plaats. Onder op geschikte wijze gecontroleerde superkritische omstandighe- den vindt zowel hydrolyse als condensatie van het rubber plaats via dehydratie. Meer in het bijzonder, de bindingen tussen hetero-atomen en verzadigde koolstofatomen worden
30 via hydrolyse afgesneden. Bovendien gaat de ontbindingsre- actie van het rubber tot een olie-achtige substantie zeer snel verlopen.

Het onderlinge verband tussen de reactietijd, het gewichts-
35 percentage rubber grondstof, de vullingsgraad, de olie- opbrengst, de gewichtshoeveelheid kleverige stof en dergelijke worden bepaald aan de hand van de hiernavolgende

9401326

basisprocedure.

- Als uitgangsmateriaal dienend rubber bestaande uit 100 gewichtsdelen EPDM, 3 gewichtsdelen dixylyldisulfide, 5 gewichtsdelen zinkoxyde, 2 gewichtsdelen zwavel en 2 gewichtsdelen accelerator, DM, werd in fijne stukjes gesneden of verdeeld. Vervolgens werden aan de fijne stukjes 3 gewichtsdelen ZnO toegevoegd, waarbij het ZnO dienst deed als zwavelabsorbens, waarna het mengsel in een NaOH oplossing in water in een inductie-oven of in een kleine autoclaaf werd gebracht om het ge vulcaniseerde rubber onder superkritische omstandigheden in een olie-achtige substantie te doen ontbinden.
- 15 Figuur 4 toont de vullingsgraad in relatie tot de variaties in temperatuur en druk. Zoals duidelijk zal zijn uit de figuur kan bij gebruikmaking van een hogere druk een hogere vullingsgraad worden gebruikt. Op overeenkomstige wijze geldt dat wanneer een hogere temperatuur wordt toegepast, het niet mogelijk is een hogere vullingsgraad te gebruiken. Binnen de hierboven omlijnde superkritische omstandigheden ligt de vullingsgraad bij voorkeur in het traject van 10 - 40%.
- 25 Figuur 5 toont de relatie tussen de opbrengst aan olie-achtige substantie en het gewichtspercentage rubber grondstof, bepaald onder omstandigheden waarbij de rubber grondstof wordt verhit tot een temperatuur van 420 °C bij een verhittingssnelheid van 40 °C per minuut en een vullingsgraad van 25%, terwijl het gewichtspercentage rubber grondstof werd gevarieerd tussen 10 en 70%. Zoals uit de figuur duidelijk zal zijn, leidt een hoog gewichtspercentage tot een hogere olie-opbrengst. Vanuit het standpunt van de olie-opbrengst ligt het gewichtspercentage bij voorkeur tussen 30 en 70%.

Het zal aan de hand van figuren 4 en 5 duidelijk zijn dat

94 0 1326

indien het ge vulcaniseerde rubber wordt behandeld onder superkritische omstandigheden, waarbij de temperatuur uitstijgt boven een kritische temperatuur van 374 °C, het mogelijk is op geschikte wijze een olie-achtige substantie
5 te verkrijgen, ofschoon de opbrengst kan variëren, afhankelijk van de reactieparameters.

Opgemerkt zal worden dat de olie-achtige substantie die wordt verkregen bij de onderhavige en voorgaande uitvoe-
10 ringsvormen vooral bestaat uit paraffine-koolwaterstoffen, die 50 - 60 gew.% uitmaken van de totale hoeveelheid olie-achtige substantie. Behalve de paraffine-koolwaterstoffen bevat de substantie verder nog olefine-koolwaterstoffen. Tevens kunnen geringe hoeveelheden alcoholen en cyclische
15 verbindingen aanwezig zijn, afhankelijk van het type rubber grondstof dat wordt gebruikt. De paraffine- en olefine-koolwaterstoffen bevatten in hoofdzaak 15 - 25 koolstofato-
men. De alcoholen worden bijvoorbeeld gevormd door 1-octadecanol en 1-dodecanol, terwijl de cyclische verbindin-
20 gen worden gevormd door bijvoorbeeld cyclopentaan en cyclohexaan en dergelijke. Het behoeft geen betoog dat de koolwaterstoffen indien noodzakelijk op gebruikelijke wijze kunnen worden gescheiden van de andere bestanddelen.

25 Figuur 6 toont de relatie tussen de opbrengst aan olie-achtige substantie en de vullingsgraad. Bij deze procedure wordt het gewichtspercentage rubber grondstof op 30% gehouden, terwijl de vullingsgraad wordt gevarieerd. Uit figuren 4 en 6 zal duidelijk zijn dat ofschoon het mogelijk
30 is een vullingsgraad variërend van 10 tot 80% te gebruiken, een vullingsgraad van minstens 40% de voorkeur verdient.

Figuur 7 toont de relatie tussen de opbrengst aan olie-achtige substantie of de gewichtshoeveelheid kleverige stof
35 en de reactietemperatuur. Bij deze test worden de reactiecondities bepaald op een reactietijd van 30 minuten, een gewichtspercentage rubber grondstof van 30% en een

94 0 1326

vullingsgraad van 30%, terwijl de concentratie NaOH oplossing in water 1N is.

De gewichtshoeveelheid kleverige stof wordt bepaald door
5 een olie-achtige substantie in een glazen buisje te brengen, een glazen staafje tot 1 cm onder het oppervlak van de kleverige stof te dompelen en vervolgens het staafje te verwijderen, waarna het gewicht van de aangehechte olie-achtige substantie kan worden bepaald. Dit gewicht vormt
10 dan de gewichtshoeveelheid kleverige stof, aan de hand waarvan de relatieve viscositeit van de olie-achtige substantie wordt bepaald.

In figuur 7 wordt de olie-opbrengst aangeduid met het
15 merkteken "●", terwijl de gewichtshoeveelheid kleverige stof wordt aangeduid met het merkteken "o". Aan de hand van deze figuur zal het duidelijk zijn dat bij een temperatuurbereik waarbij geen superkritische condities ontstaan of waarbij de temperatuur geen waarde van 374 °C bereikt, er
20 geen omzetting in een olie-achtige substantie plaatsvindt. Anderzijds vindt bij een temperatuur hoger dan 450 °C een volledige liquefactie plaats en krijgt de olie-achtige substantie een lager molecuulgewicht of wordt deze omgezet in gas. Hierdoor wordt de gewichtshoeveelheid kleverige
25 stof en de olie-opbrengst geringer.

In figuur 8 is eveneens de relatie tussen de opbrengst aan olie-achtige substantie of de gewichtshoeveelheid kleverige stof en de reactietemperatuur weergegeven. Bij deze test
30 worden de reactiecondities bepaald op een reactietemperatuur van 420 °C, een gewichtspercentage rubber grondstof van 30% en een vullingsgraad van 30%, terwijl de concentratie NaOH oplossing in water 1N is.

35 In figuur 8 wordt de olie-opbrengst aangeduid met het merkteken "●", terwijl de gewichtshoeveelheid kleverige stof wordt aangeduid met het merkteken "o". Aan de hand van

deze figuur zal het duidelijk zijn dat bij een reactietijd van minder dan 15 minuten ontbinding van de olie-achtige substantie plaatsvindt, waarbij de gewichtshoeveelheid kleverige stof geringer wordt. Er blijft echter een niet-ontbonden rubberrest achter. Bij een reactietijd van meer dan 15 minuten treedt geen wezenlijke verandering op in de gewichtshoeveelheid kleverige stof en in de olie-opbrengst. Met het oog hierop wordt bij voorkeur geen kortere reactietijd dan 15 minuten gekozen.

10

Figuur 9 toont de relatie tussen de opbrengst aan olie-achtige substantie of de gewichtshoeveelheid kleverige stof en de concentratie NaOH oplossing in water. Ofschoon een volledige ontbindingsreactie plaatsvindt wanneer water wordt gebruikt als het reactiemedium, kan het gebruik van een basische oplossing zoals NaOH de reactiesnelheid aanzienlijk doen toenemen. Hierdoor kan de reactietijd in aanzienlijke mate worden verkort. Bij deze test worden de volgende reactiecondities gekozen: een reactietemperatuur van 420 °C, een reactietijd van 15 minuten, een gewichtspercentage rubber grondstof van 30% en een vullingsgraad van 30%, zoals in figuur 9 is weergegeven.

De invloed die de concentratie NaOH heeft op de tijdsduur die nodig is voor een volledige reactie kan als volgt worden samengevat.

	Concentratie NaOH (Normaliteit)	Tijdsduur volledige reactie (Minuten)
30	0	120 minuten *1)
	1	15
	2	15
	3	15
	5	15
35	10	15
*1) De olie-omzetting is volledig bij een reactietijd van 120 minuten.		

94 0 1326

Uit het bovenstaande kan worden opgemaakt dat de volgende superkritische reactiecondities de voorkeur verdienen bij de werkwijze volgens de uitvinding: een reactietemperatuur van 400 tot 500 °C, meer nog bij voorkeur van 400 tot 450 °C, een reactietijd van minstens 15 minuten wanneer een basische oplossing in water wordt gebruikt en van minstens 120 minuten wanneer water wordt gebruikt, en een vullingsgraad van 10 tot 80%. Bovendien verdient een basische oplossing in water de voorkeur boven water als het te gebruiken reactiemedium. Indien een reactietemperatuur van meer dan 450 °C wordt toegepast, bestaat de mogelijkheid dat de drukbestendige houder, gezien zijn constructie, niet volledig kan worden afgesloten. Ofschoon het mogelijk is een vullingsgraad van meer dan 80% te gebruiken, is het onder dergelijke omstandigheden moeilijk de houder hermetisch af te sluiten.

Opgemerkt wordt dat het bij de tweede uitvoeringsvorm van de uitvinding van wezenlijk belang is dat het reactiemedium, dat wil zeggen het water of de basische oplossing in water, zich in een superkritische toestand bevindt wanneer de omzettings- of ontbindingsreactie plaatsvindt.

De snelheid van de omzettingsreactie kan verder worden verbeterd door een metaalzout of een metaaloxys toe te voegen aan het reactiesysteem, zoals is uiteengezet aan de hand van de tweede uitvoeringsvorm van de uitvinding. Zoals gesteld bij de tweede uitvoeringsvorm van de uitvinding duurt het onder superkritische omstandigheden ongeveer 15 minuten of langer voordat de omzettingsreactie voltooid is. Bij een tijdsduur van minder dan 15 minuten bestaat de mogelijkheid dat een niet-ontbonden rubberrest achterblijft in het reactiesysteem.

Een als uitgangsmateriaal te gebruiken gevulcaniseerde rubbersoort samengesteld uit 100 gewichtsdelen EPDM, 3 gewichtsdelen dixylyldisulfide, 5 gewichtsdelen zinkoxyde,

2 gewichtsdelen zwavel en 2 gewichtsdelen accelerator DM wordt in fijne stukjes gesneden of verdeeld. De fijne stukjes worden in een NaOH oplossing in water van 1 N gebracht en via een ontbindingsreactie omgezet in een olie-achtige substantie, onder de volgende superkritische omstandigheden: een gewichtspercentage rubber grondstof van 30%, een vullingsgraad van 30% en een temperatuur van 420 °C, tot welke temperatuur de fijne stukjes met een snelheid van 40 °C per minuut worden verhit. De relatie tussen de reactietijd en de olie-opbrengst is weergegeven in figuur 10. In de figuur wordt met het merkteken "o" een onvolledige omzetting in olie aangeduid, dat wil zeggen dat een hoeveelheid niet-omgezet rubber achterblijft, terwijl een nagenoeg volledige omzetting wordt aangeduid met het merkteken "●". Zoals in het bovenstaande reeds gesteld met betrekking tot het tweede uitvoeringsvoorbeeld, duurt het ongeveer 15 minuten of langer voordat een volledige omzetting in olie plaatsvindt. De in figuur 10 weergegeven relatie toont aan dat bij een reactietijd van minder dan 15 minuten geen volledige omzetting in olie wordt verwacht, ofschoon de olie-opbrengst niet noodzakelijkerwijze laag hoeft te zijn.

Gebruikmakend van dezelfde reactiecondities, met dien verstande dat een reactietijd van twee minuten wordt aangehouden en verschillende hoeveelheden ZnO aan het systeem worden toegevoegd, is bekeken welke de relatie is tussen de olie-opbrengst en de gebruikte hoeveelheid ZnO. De testresultaten zijn hieronder weergegeven.

	Hoeveelheid ZnO(g)	S : Zn	Olie-opbrengst (%)
	0	1 : 0,56	onvolledige omzetting in olie
	0,058	1 : 1	92
35	0.50	1 : 4,4	88

Met "S : Zn" wordt bedoeld de verhouding tussen het aantal

9401326

grammoleculen zwavel in het rubber en het totaal aantal grammoleculen zink in het systeem. Met de uitdrukking "het totaal aantal grammoleculen zink in het systeem" wordt bedoeld de totale hoeveelheid grammoleculen van het zink dat in het rubber aanwezig is en van het toegevoegde zink. Aan de hand van de bovenstaande resultaten zal het duidelijk zijn dat gelijke hoeveelheden grammoleculen Zn en S optimaal zijn, ofschoon verder uiteenlopende hoeveelheden grammoleculen eveneens mogelijk zijn.

Zoals in het bovenstaande gesteld kunnen als katalysator metaaloxiden of metaalzouten worden gebruikt. Als voorbeelden van deze metaaloxiden of metaalzouten kunnen ZnO, CoO, MoO₃, NiO, Pd(NO₃)₂, Fe(ClO₄)₃, K₂S₂O₈ en dergelijke worden genoemd. Deze verbindingen kunnen afzonderlijk of in combinatie met elkaar worden gebruikt.

Tevens is het mogelijk samengestelde verbindingen of oxiden te gebruiken. Dergelijke samengestelde verbindingen zijn bijvoorbeeld verkrijgbaar bij Catalyst Chem. Ind. Col, Ltd., onder de namen HT-D3T (dat 3,7 gew.% CoO en 14,0 gew.% MoO₃ bevat), CDS-D21T (dat 4,5 gew.% CoO en 17,0 gew.% MoO₃ bevat) en dergelijke. Indien deze samengestelde verbindingen worden gebruikt in combinatie met een metaaloxide, zoals ZnO, kan de reactietijd worden bekort. De relatie tussen het type katalysator en de tijdsduur benodigd voor een volledige omzettingsreactie is als volgt.

	Type katalysator	Reactietijd
30	ZnO	2 minuten
	HT-D3T	2 minuten
	CDS-D21T	1 minuut
	Mengsel bestaande uit ZnO, HT-D3T en CDS-D21T 30 seconden (gewichtsverhouding 1 : 1 : 1)	

Wanneer een mengsel wordt gebruikt is het zodoende mogelijk een reactietijd van niet meer dan 30 seconden te realiseren

voor een volledige omzetting in olie.

- In het algemeen geldt dat het metaaloxys of het metaalzout wordt toegevoegd in een hoeveelheid van minstens 5 gew.% van het ge vulcaniseerde rubber. Bij voorkeur wordt het metaal toegevoegd in een hoeveelheid gram moleculen die gelijk is aan of hoger is dan de hoeveelheid zwavel in de rubber.
- 10 Op dezelfde wijze als bij het hierboven beschreven geval, waarbij een reactietijd van 2 minuten werd toegepast, wordt de reactietijd ge varieerd om te bekijken welke de olie-opbrengst is. De resultaten zijn weergegeven in figuur 11. Uit de figuur blijkt dat wanneer een reactietijd van 2
- 15 minuten of langer wordt toegepast, de opbrengst 88% of hoger is en de omzetting in olie op bevredigende wijze verloopt, dat wil zeggen dat er geen niet-ontbonden rubber in het reactiesysteem achterblijft. Indien ZnO wordt gebruikt in combinatie met CoO , MoO_3 of dergelijke, wordt
- 20 bij een kortere reactietijd een hogere opbrengst van 95% bereikt. Meer in het bijzonder, een reactietijd in de orde van grootte van seconden is mogelijk.

- Bij de eerste uitvoeringsvorm vindt onder hydrothermische
- 25 omstandigheden ontzwaveling van de zwavelhoudende samenstelling plaats, waarbij gebruik wordt gemaakt van metaaloxys of metaalzouts. Aangenomen wordt dat de ontzwavelingsreactie verloopt op de wijze zoals deze in figuur 12 schematisch is weergegeven. Meer in het bijzon-
- 30 der, het metaaloxys of het metaalzout moet een reactie aangaan met zwavelwaterstof, die ontstaat tijdens het splitsen van dwarsverbindingsketens als gevolg van hydrolyse. Hierdoor wordt de zwavelwaterstof, dat wil zeggen de zwavel, verwijderd uit de zwavelhoudende
- 35 samenstelling.

Wanneer gebruik wordt gemaakt van een ge vulcaniseerde

rubbersoort, zoals bij het tweede uitvoeringsvoorbeeld, wordt de zwavel verwijderd op de wijze zoals deze in figuur 12 is weergegeven. Wanneer het op deze wijze ontzwavelde rubberprodukt verder onder superkritische omstandigheden

5 wordt behandeld, wordt het produkt gedehydroëerd en vervolgens gehydrogeniseerd, zodat een olie-achtige substantie wordt verkregen. Ook is het mogelijk een gedeelte van het geëulcaniseerde rubber direct thermisch te ontbinden in verbindingen met een laag molecuulgewicht en

10 deze vervolgens te hydrogeneren, zoals in figuur 13 is weergegeven. Deze reactie wordt vergemakkelijkt door toevoeging van metaaloxiden of metaalzouten.

CONCLUSIES

1. Een werkwijze voor het ontzwavelen van een zwavelhoudende samenstelling, waarbij volgens de werkwijze een
5 zwavelhoudende samenstelling wordt verschaft, een waterig medium en een zwavel-absorbens aan de samenstelling worden toegevoegd en het verkregen mengsel wordt onderworpen aan een hydrothermische reactie bij
10 een temperatuur van 350 - 420 °C en een druk van minstens 150 kg/cm², gedurende een tijd die voldoende lang is om de ontzwaveling te doen plaatsvinden.
2. Een werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de zwavelhoudende samenstelling wordt gevormd door ge vulcaniseerde rubber.
15
3. Een werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het waterige medium wordt gevormd door water.
- 20 4. Een werkwijze volgens conclusie 1, 2 of 3, waarbij het waterige medium wordt gevormd door een basische oplossing in water.
- 25 5. Een werkwijze volgens conclusie 4, waarbij de basische oplossing in water een normaliteit van 1 - 5 bezit.
- 30 6. Een werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 1-5, waarbij de zwavelabsorbens wordt gekozen uit de groep van metaaloxiden, metaalzouten en mengsels daarvan.
- 35 7. Een werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 1-6, waarbij de hydrothermische reactie wordt uitgevoerd bij een vullingsgraad van 10 - 40% en een gewichtsperscentage zwavelhoudende samenstelling in het mengsel van 30 - 70%.

94 0 1326

8. Een werkwijze voor het omzetten van ge vulcaniseerde rubber produkten in een oliemengsel dat voornamelijk is samengesteld uit koolwaterstoffen, waarbij volgens de werkwijze een met zwavel of peroxyde ge vulcaniseerd rubberprodukt wordt verschaft, aan het rubberprodukt een waterig medium wordt toegevoegd en het verkregen mengsel wordt onderworpen aan een ontbindingsproces onder de volgende superkritische omstandigheden, een temperatuur van 374 - 500 °C en een druk van minstens 225 kg/cm², waarbij een olie-achtige substantie wordt verkregen die voornamelijk is samengesteld uit gemengde koolwaterstoffen.
9. Een werkwijze volgens conclusie 8, waarbij de temperatuur kan variëren tussen 400 en 500 °C.
10. Een werkwijze volgens conclusie 8 of 9, waarbij het ge vulcaniseerde rubberprodukt wordt gevormd door ge vulcaniseerde rubber met ethyleen-propyleen-dieenmethyleen bindingen.
11. Een werkwijze volgens conclusie 8, 9 of 10 waarbij het waterige medium wordt gevormd door water.
12. Een werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 8-11, waarbij het waterige medium wordt gevormd door een basische oplossing in water.
13. Een werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 8-12, waarbij de gemengde koolwaterstoffen paraffine- en olefine-koolwaterstoffen met 15 - 25 koolstofatomen omvatten.
14. Een werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 8-13, waarbij het mengsel wordt behandeld bij een vullingsgraad van 10 - 40%, een gewichtspercentage ge vulcaniseerde rubber van 30 - 70% en een reactietijd

94 0 1326

van minstens 15 minuten wanneer de basische oplossing in water wordt gebruikt.

- 5 15. Een werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 8-14, waarbij het mengsel wordt behandeld na toevoeging van een metaalzout of een metaaloxysde.
- 10 16. Een werkwijze volgens conclusie 15, waarbij het metaalzout of het metaaloxysde in hoofdzaak uit zinkoxysde bestaat.
- 15 17. Een werkwijze volgens conclusie 16, waarbij het metaalzout of het metaaloxysde in hoofdzaak uit een mengsel van zinkoxysde met een ander metaaloxysde of metaalzout bestaat.
- 20 18. Een werkwijze volgens conclusie 15, 16 of 17 waarbij het metaalzout of het metaaloxysde aanwezig is in een hoeveelheid van minstens 5 gew.% van het ge vulcaniseerde rubber.

94 0 1326

FIG. 1

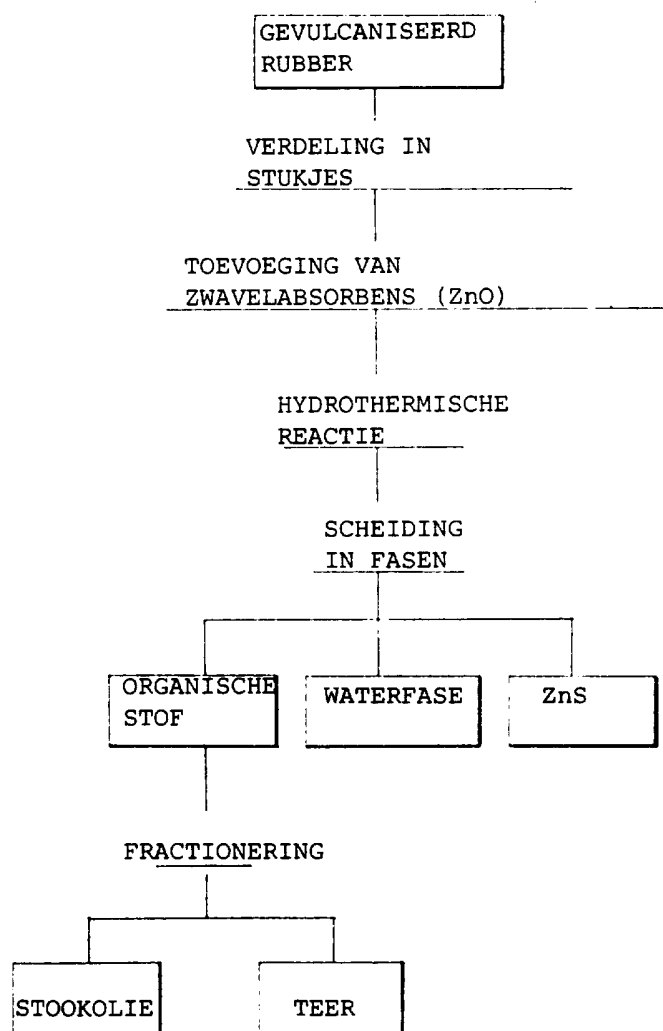


FIG. 2

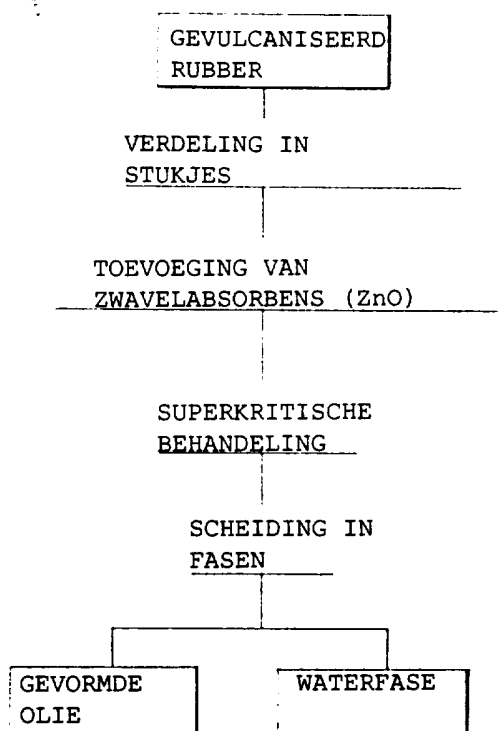
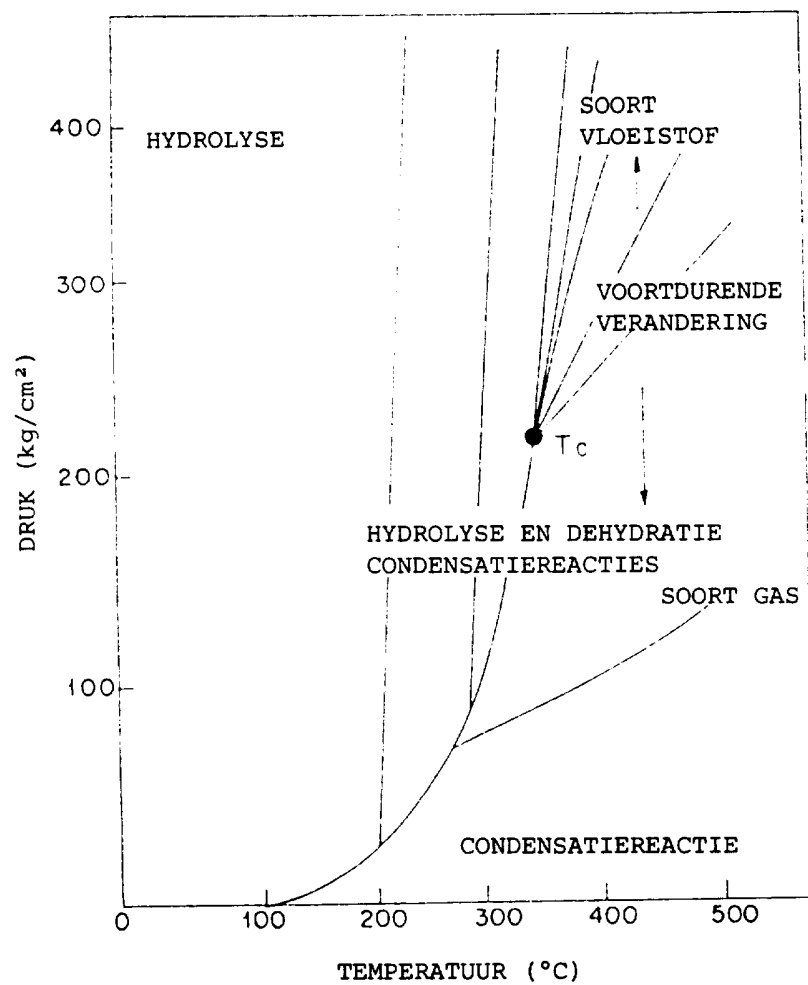
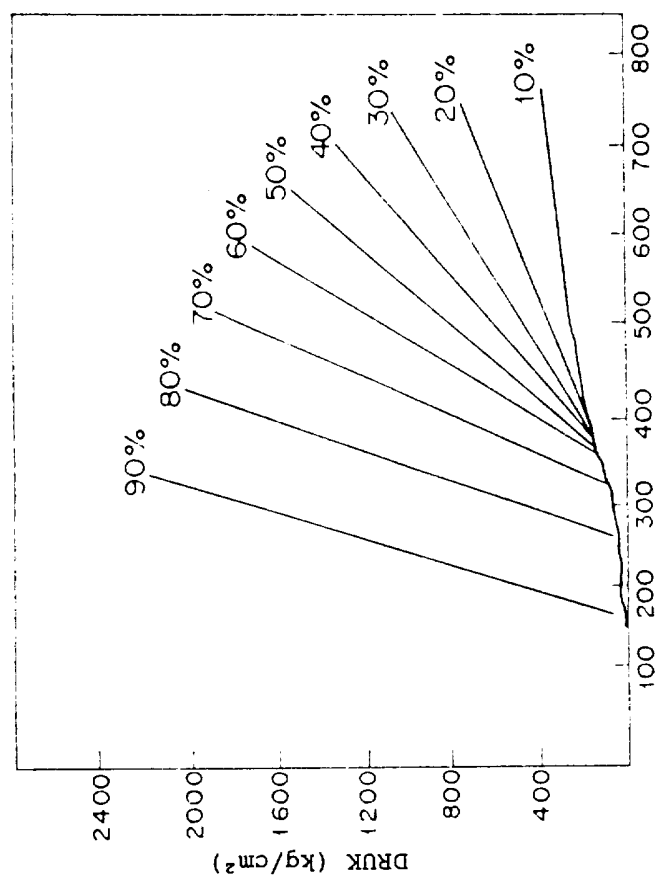


FIG. 3



94 0 1326

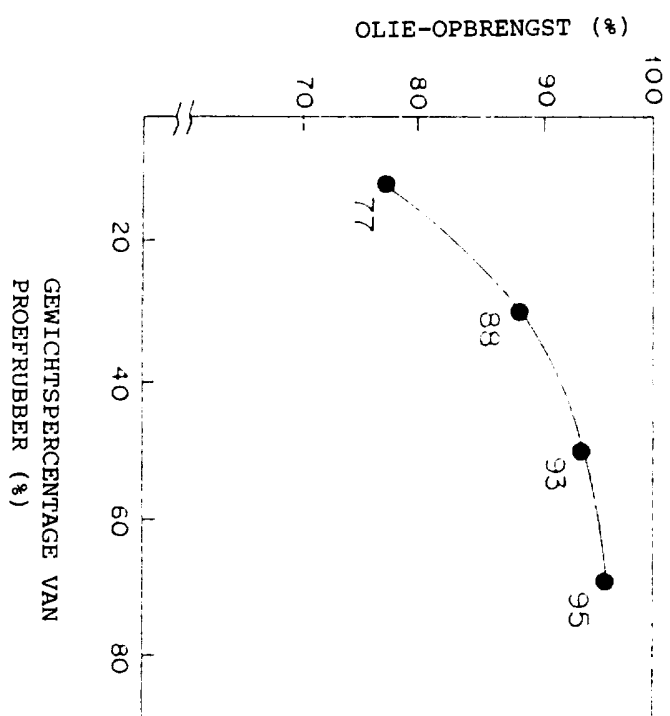
FIG. 4



TEMPERATUUR (°C)
DE GETALLEN GEVEN ELK EEN VULLINGSGRAAD AAN.

94 0 13 26

FIG. 5



94 0 1 3 2 6

FIG. 6

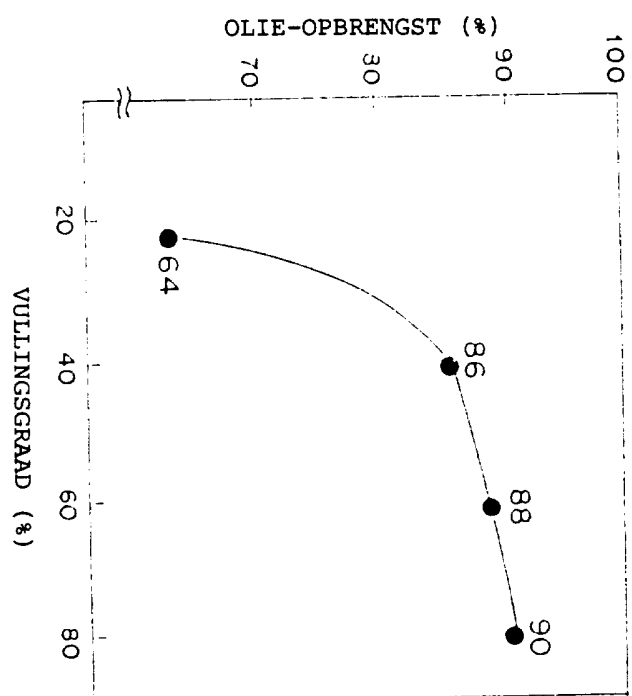
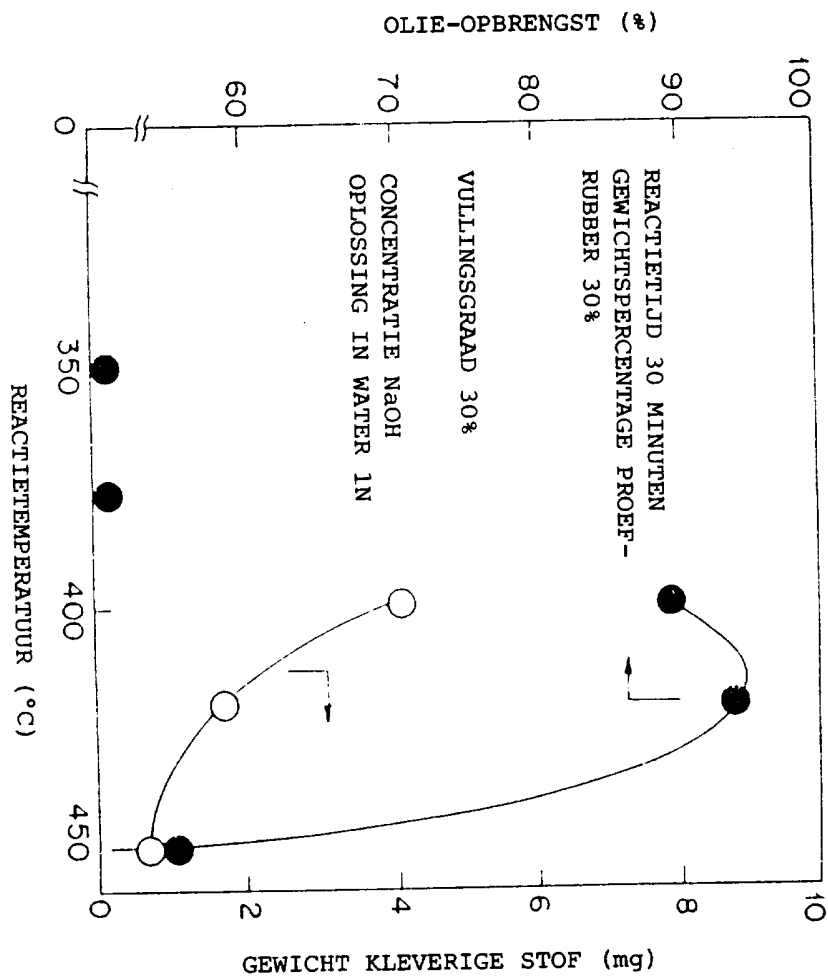


FIG. 7



94 0 1 3 2 6

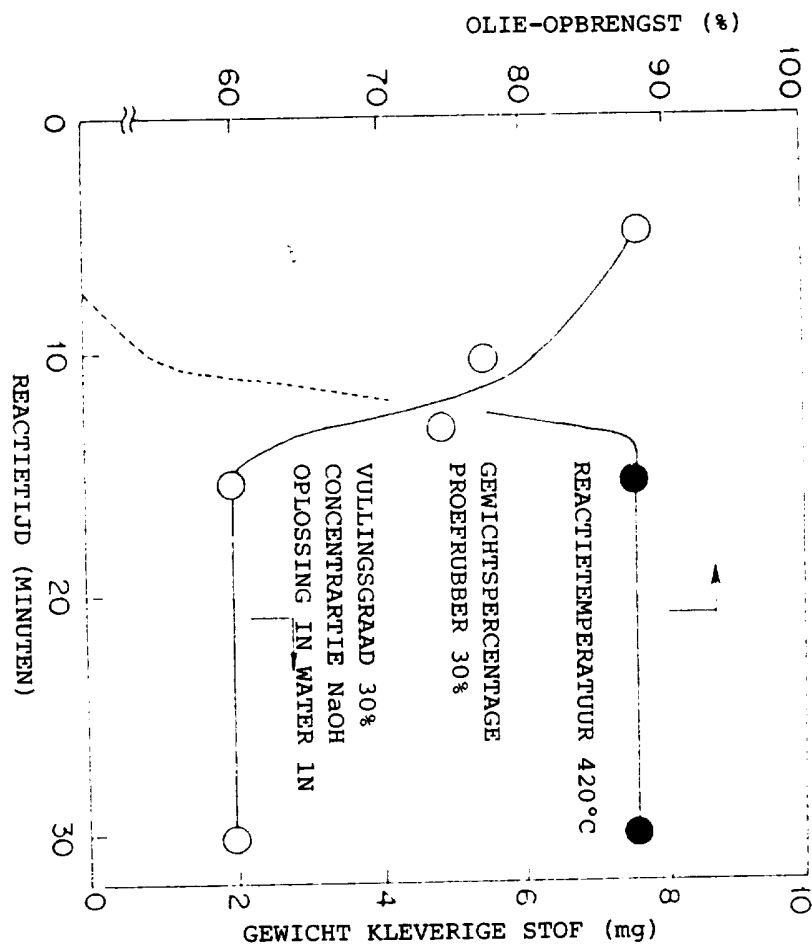
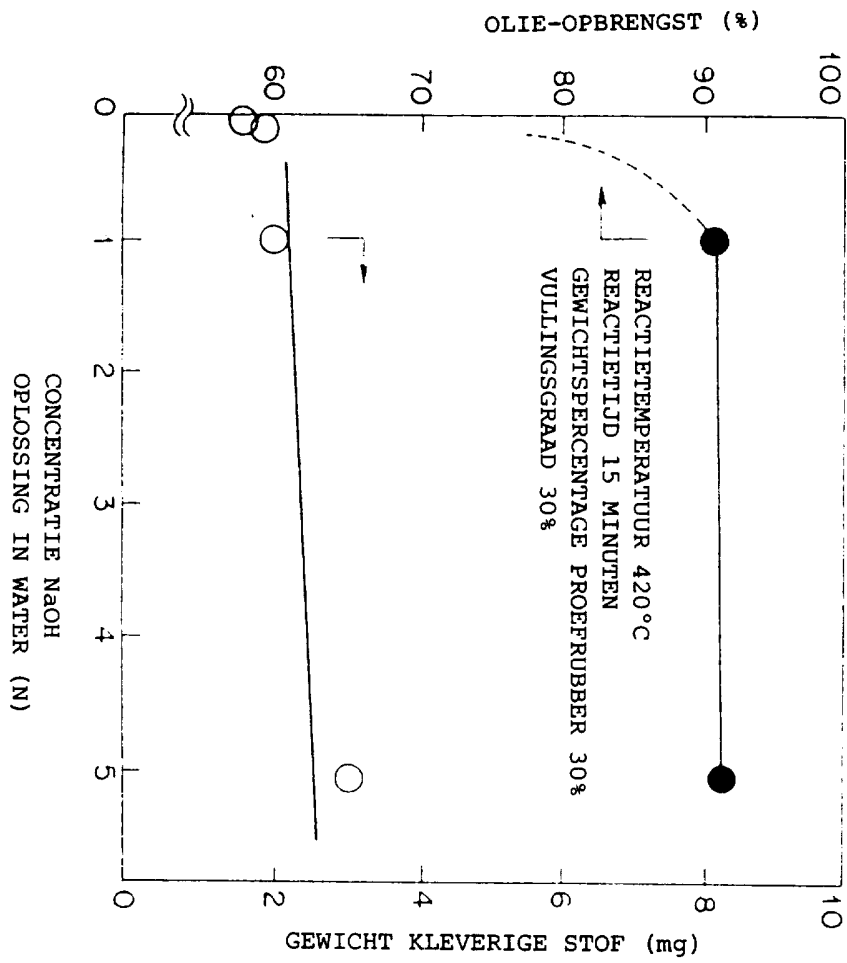


FIG. 8

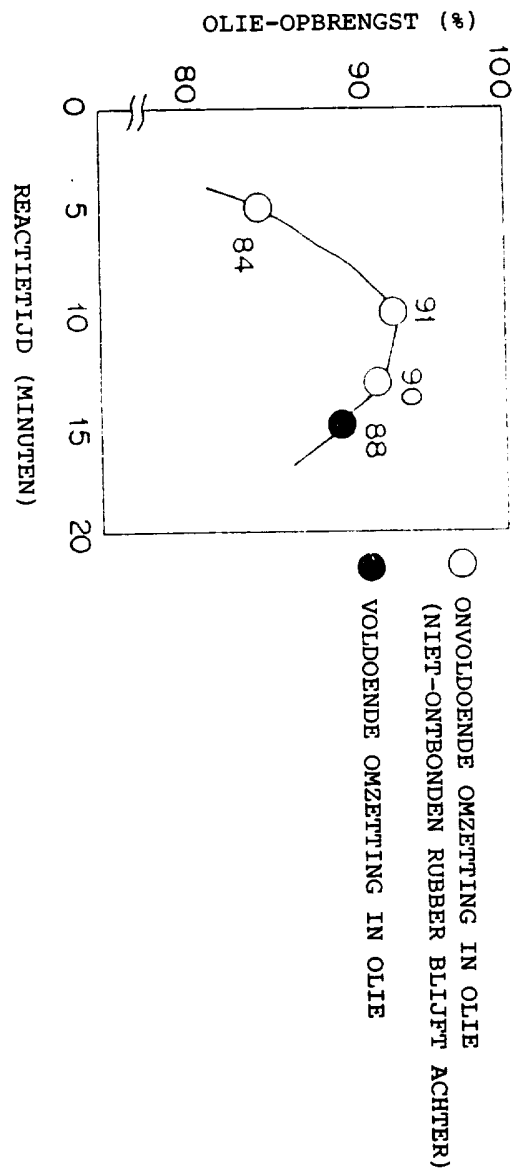
94 0 1326

FIG. 9



94 0 13 2 6

FIG. 10



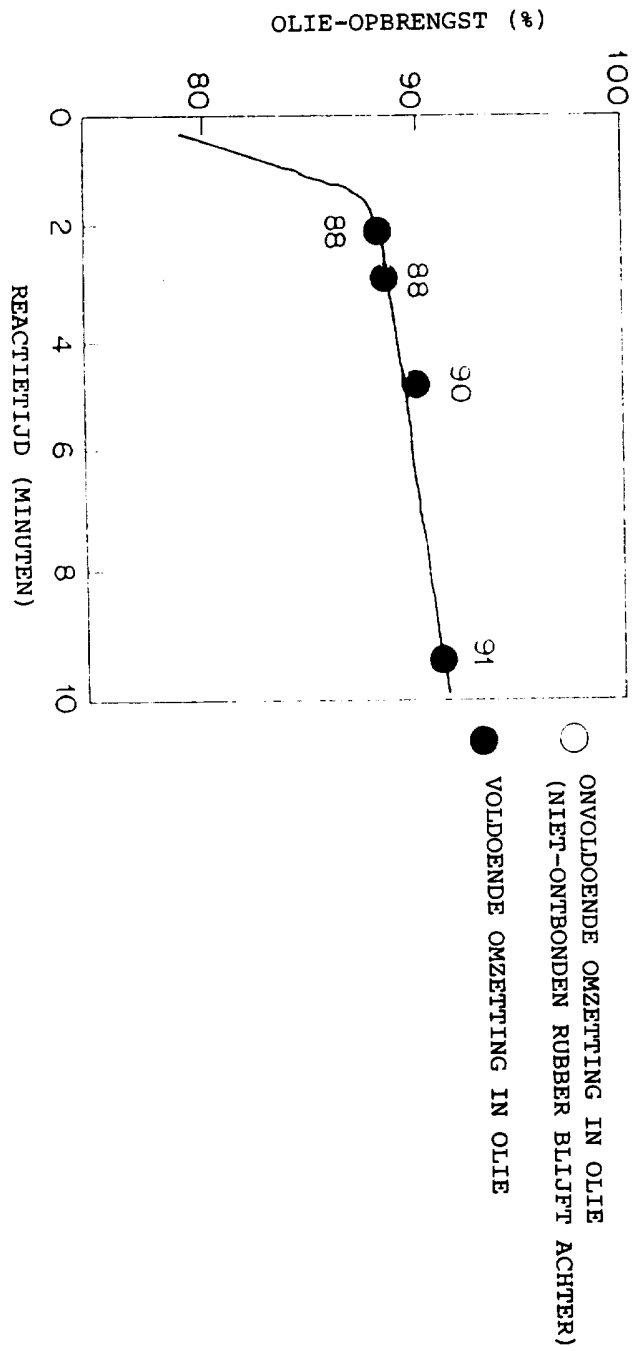


FIG. 11

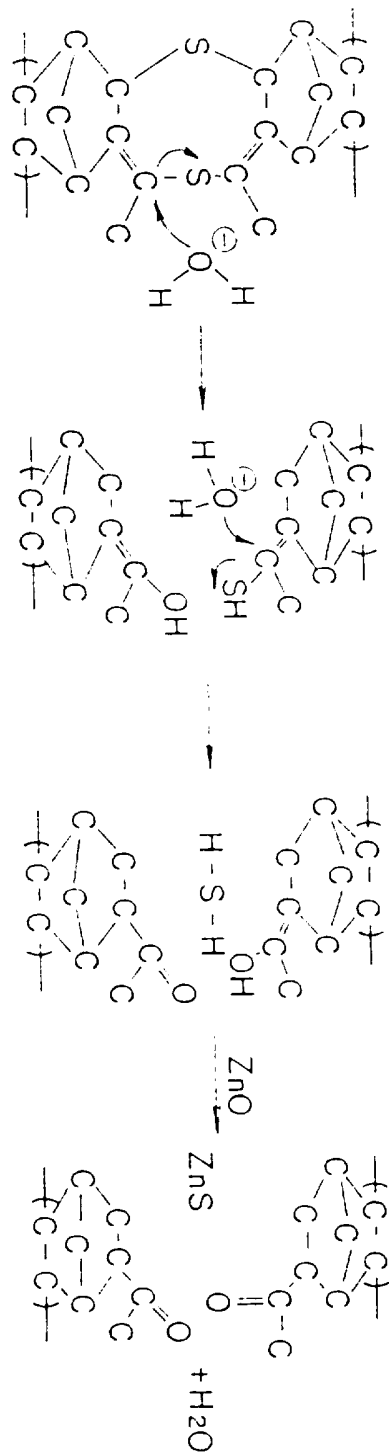


FIG. 12

