ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро

PCT

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(51) Международная классификация изобретения 5: C08J 11/20	A1	(11) Номер международной публикации: WO 95/20007 (43) Дата международной публикации: 27 июля 1995 (27.07.95)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU94/00010

(22) Дата международной подачи: 25 января 1994 (25.01.94)

(71)(72) Заявитель и изобретатель: ПЛАТОНОВ Владимир Владимирович [RU/RU]; 300026 Тула, ул. Мезенцева, д. 24, корп. 2, кв. 34 (RU) [PLATONOV, Vladimir Vladimirovich, Tula (RU)].

(72) Изобретатели; и
(75) Изобретатели / Заявители *(только для US)*: САВЧЕНКОВ Владимир Егорович [RU/RU]; 300026 Тула, Скуратовский микрорайон, д. 5, кв. 37 (RU) [SAVCHENKOV, Vladimir Egorovich, Tula (RU)]. САЖЕНЕВ Владимир Борисович [RU/RU]; 301124 пос. Ишинский, Тульская обл., д. 3, кв. 9 (RU) [SAZHENEV, Vladimir Borisovich, pos. Ishinsky (RU)]. ВЯТКИН Виктор Леонидович [RU/RU]; 300026 Тула, ул. Лейтезина, д. 9, кв. 365 (RU) [VYATKIN, Viktor Leonidovich, Tula (RU)].

(74) Агент: КООПЕРАТИВНОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТНОЙ ИНФОРМАЦИИ; 113834 Москва, Раушская наб. д. 4/5 (RU) [KOOPERATIVNOE AGENTSTVO PO PATENTNOI INFORMATSII, Moscow (RU)].

(81) Указанные государства: CA, JP, KR, US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Опубликована
С отчетом о международном поиске.

(54) Title: METHOD OF REPROCESSING RUBBER-CONTAINING WASTE

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

(57) Abstract

A method of reprocessing rubber-containing waste to produce engine fuel and chemicals involves heat treatment of the rubber-containing waste at a temperature of 270-420 °C and a pressure of 1-6 MPa in a hydrocarbon solvent in the form of waste obtained in synthetic rubber production, the weight ratio of solvent to the initial rubber-containing waste being 2-4:1. The process can be carried out in the presence of a rare-earth metal, intermetallic compounds of rare-earth metals, titanium hydride or calcium oxide.

(57) Реферат

Способ переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье заключается в термообработке резиносодержащих отходов при температуре 270–420°С и давлении 1–6 МПа в углеводородном растворителе, в качестве которого используют отходы производства синтетического каучука, взятые в массовом соотношении к исходным резиносодержащим отходам равном 2–4:1 соответственно. Процесс может осуществляться в присутствии редкоземельного металла, интерметаллидов на основе редкоземельных металлов, гидрида титана или оксида кальция.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов PCT на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с PCT.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
		KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
BY	Беларусь			SE	Швеция
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SI	Словения
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SK	Словакия
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SN	Сенегал
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	TD	Чад
CN	Китай	LU	Люксембург	TG	Того
CS	Чехословакия	LV	Латвия	UA	Украина
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	US	Соединенные Штаты Америки
DE	Германия	MG	Мадагаскар		
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Область техники

Изобретение относится к области химической переработки отходов, а точнее к способу переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье.

Предшествующий уровень техники

Проблема химической переработки различных резиносодержащих и других органических отходов является весьма актуальной в связи с постоянным увеличением количеств этих отходов и с отсутствием эффективных способов их переработки. Принимая во внимание химический состав различных органических отходов и резиносодержащих материалов наиболее перспективными являются методы их химической переработки с целью получения котельного и моторного топлива, сырья для производств органического и нефтехимического синтеза, производства гидро-, тепло- и звукоизоляционных материалов, асфальтобетона для дорожного строительства и другого.

Решение этой проблемы позволит существенно расширить базу углеводородного сырья, в котором в последние годы ощущается острый дефицит, решить серьезную экологическую проблему по рациональной и безвредной утилизации резиносодержащих и других органических отходов, значительно уменьшить расход углеводородного сырья, производимого из нефти, углей, горючих сланцев.

Известен способ переработки резиносодержащих отходов (отработанных резиновых шин) (US , A, 3896059), включающий измельчение отработанных резиновых шин до 4,0-0,75 мм, смешение их с нефтепродуктами, нагревание полученной смеси в реакторе при 65-370°С в течение времени достаточном для растворения материала, каталитический крекинг полученного раствора в реакторе при температуре не ниже 450°С и повышенном давлении, выгрузку продукта из реактора и последующую его дистилляцию с образованием газообразных продуктов, бензиновой фракции, легких и тяжелых масел.

Указанный способ характеризуется многостадийностью, сложностью технологии, связанной с необходимостью использования специфичного катализатора и его периодичной

регенерации, с применением высокой температуры и давления, с образованием значительных количеств низкомолекулярных газообразных продуктов.

Известен способ получения смолы из резиносодержащих отходов (утильной резины) (US, A, 3896059), включающий ее нагревание при температурах выше 200°С в углеводородной жидкости продолжительностью, обеспечивающей превращение резины в тягучий маслоподобный продукт, и контактирование последнего с катализатором алкилирования (H_2SO_4; S_2Cl_2) после добавления к нему алифатического альдегида или кетона. Полученную смолу вводят в резиновые смеси для шин.

Указанный способ также характеризуется многостадийностью, необходимостью использования серной кислоты, полухлористой серы, способных вызывать протекание реакций конденсации, уплотнения, что усложняет получение низкомолекулярных жидких продуктов. Кроме того, области использования полученного продукта ограничены и специфичны.

Известен также способ переработки резиносодержащих отходов (SU, A, 1613455), включающий перемешивание при температуре 290-380°С раствора резиносодержащих отходов с концентрацией 1-80 мас.% в углеводородной среде и отгон низкокипящих фракций. В качестве углеводородной среды используют продукт (асфальт) деасфальтизации пропаном нефтяного гудрона, содержащий 2,4-5,9 мас.% асфальтенов, с температурой размягчения 34-45°С. Отгон низкокипящих фракций с температурой кипения 230-310°С проводят постоянно в течение всего процесса перемешивания.

Указанный способ характеризуется, прежде всего, ограничением по содержанию в углеводородной среде асфальтенов. Это трудно выполнить, учитывая тот факт, что добываемые в последние годы нефти и продукты их переработки характеризуются высоким содержанием асфальтенов, смолистых и сероорганических веществ. Следовательно, требуется увеличение циклов удаления перечисленных соединений. Кроме того, для получения растворителя необходима организация производства пропановой деасфальтиза-

ции нефтяного гудрона, что усложняет технологию и требует дополнительных материальных затрат. Этот способ, кроме указанного, характеризуется низким выходом легких фракций (суммарное количество легких фракций, выкипающих в интервале $t_{кип}$ до 230°С, составляет 12,4-37,8 мас.%).

Раскрытие изобретения

В основу изобретения положена задача путем изменения технологических операций упростить технологию процесса переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье и увеличить выход легких фракций с $t_{кип}$ до 200°С.

Задача решена тем, что в заявляемом способе переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье, включающем термообработку резиносодержащих отходов углеводородным растворителем, с последующим отделением жидкой фракции и ее дистилляции с получением целевых продуктов, согласно изобретению, в качестве углеводородного растворителя используют отходы производства синтетического каучука, взятые в массовом соотношении к исходным резиносодержащим отходам равном 2-4:1 соответственно, и процесс термообработки осуществляют при температуре 270-420°С и давлении 1-6 МПа.

С целью упрощения технологии и увеличения выхода целевых продуктов целесообразно обработку резиносодержащих отходов проводить в присутствии редкоземельного металла или сплавов на основе редкоземельных металлов, или гидрида титана, или оксида кальция в количестве 0,5-10,0% от массы реакционной смеси. С целью повышения качества получаемых жидких продуктов, снижения содержания в них сероорганических и непредельных соединений целесообразно в качестве редкоземельного металла использовать неодим (Nd), а в качестве интерметаллидов на основе редкоземельных металлов использовать интерметаллиды неодим-лантан-церий ($Nd-La-Ce$) или неодим-алюминий-церий ($Nd-Al-Ce$).

С целью упрощения технологии и повышения производительности целесообразно процесс проводить непрерывно, при этом полученную после дистилляции жидкой фракции

фракцию с температурой кипения выше 200°С частично возвращают в процесс в качестве добавки к исходному углеводородному растворителю - отходам производства синтетического каучука в массовом соотношении I:5-I0 соответственно, а оставшуюся часть указанной фракции выделяют в качестве целевого продукта.

Предлагаемый способ позволяет повысить степень конверсии резиносодержащих отходов, увеличить выход целевых продуктов (выход жидких продуктов до 85 мас.% от резиносодержащих отходов; выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С 65,5-87,0 мас,% от жидких продуктов).

Предлагаемый способ позволяет получать высокоароматизированные жидкие продукты, отличающиеся низким содержанием сероорганических и непредельных соединений, упростить технологию процесса термоожижения резиносодержащих отходов, рационально использовать отходы производства синтетического каучука (не находившие ранее применения), а также отходы резиносодержащих материалов, имеющиеся в достаточно больших количествах, снизить температуру и давление (в случаях проведения процесса в присутствии редкоземельного металла или интерметаллидов).

Лучший вариант осуществления изобретения

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

Во вращающийся автоклав загружают резиносодержащие отходы, в качестве которых могут быть использованы отработанные шины, обрезки резиновых и резинотканевых пластин и другие отходы. Затем вводят углеводородный растворитель - отход производства синтетического каучука. Процесс проводят при массовом соотношении резиносодержащих отходов к углеводородному растворителю - отходам производства синтетического каучука, равном I:2-4 соответственно, что способствует повышению степени конверсии сырья и увеличению выхода жидких продуктов.

С целью увеличения выхода целевых продуктов целесообразно процесс проводить в присутствии редкоземельного металла или интерметаллида на основе редкоземельных металлов, или гидрида титана, или оксида кальция в количестве 0,5-I0,0% от массы реакционной смеси.

Процесс термоожижения резиносодержащих отходов осуществляют при температуре до 420°С и давлении I-6 МПа.

Используемый в качестве углеводородного растворителя - отход производства синтетического каучука представляет собой легкоподвижную углеводородную жидкость. Ее структурно-групповой состав, согласно данным ИК-, УФ-, ^{1}Н ЯМР-спектроскопии и функционального анализа, следующий (мас.%): ароматические углеводороды 38,0; нафтены до 20,0; алканы до 42,0; степень непредельности до I,6-2,0 г-экв/моль. Редкоземельные металлы (предпочтительно неодим) и интерметаллиды (предпочтительно Nd-La-Ce, Al-Nd-Ce) в виде черных порошков, способны адсорбировать молекулярный водород из газовой фазы, а затем диссоциировать его до атомарного состояния. Атомарный водород участвует в термоожижении резиносодержащего материала, чем объясняются высокие скорости процесса, низкое содержание сероорганических и непредельных соединений в образующихся жидких продуктах. Введение в процесс гидрида титана или оксида кальция позволяет использовать их в качестве дополнительного донора водорода, а также для каталитической системы переноса молекулярного водорода из газовой фазы к радикальным фрагментам термодеструкции органического материала резиносодержащих отходов, что обеспечивает повышение общей конверсии сырья, увеличение выхода жидких продуктов, повышение содержания в них ароматических и нафтеновых углеводородов, снижения количества сероорганических и непредельных соединений.

Редкоземельный металл, интерметаллиды на основе редкоземельных металлов, гидрид титана или оксид кальция вводят в реакционную смесь в количестве 0,5-I0,0 мас.%. Указанные количества обеспечивают высокую степень конверсии сырья и высокий выход целевых продуктов. Снижение количества этих веществ ниже указанного предела (0,5 мас.%) существенно влияет на показатели процесса, увеличение их количества выше I0,0 мас.% не вызывает изменений в выходных параметрах процесса.

По мере термоожижения резиносодержащих отходов отделяют образующуюся жидкую фракцию, которую подвергают

дистилляции с получением целевых продуктов: фракции с $t_{кип}$ до 200°С и фракции с $t_{кип}$ выше 200°С.

С целью интенсификации процесса, увеличения выхода жидких продуктов целесообразно процесс осуществлять непрерывно. При этом полученную после дистилляции фракцию с температурой кипения выше 200°С частично возвращают в процесс в качестве добавки к исходному углеводородному растворителю - отходам производства синтетического каучука в массовом соотношении I:5-I0 соответственно, а оставшуюся часть указанной фракции выделяют в качестве целевого продукта. Степень конверсии сырья 80-97%; выход жидких продуктов составляет 68-85 мас.% от резиносодержащих отходов; выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С составляет 65,5-87,0 мас.% от жидких продуктов.

Для лучшего понимания настоящего изобретения приводятся следующие примеры осуществления заявляемого способа.

Пример I.

Во вращающийся автоклав (объемом 2,0 л) загружают 300 г резиносодержащих отходов (резиновые обрезки, куски отработанных резиновых камер) и 900 г отходов производства синтетического каучука, следующего состава, в мас.%: ароматические углеводороды 37,8; алканы 42,5; нафтены I9,7; степень непредельности I,6 г-экв/моль. Процесс проводят при рабочем давлении 6 МПа, температуре 420°С в течение 5 мин. Выход жидких продуктов составляет 72 мас.%, при общей степени конверсии 80%. Содержание бензиновой фракции составляет 65,5 мас.% от жидких продуктов.

Примеры 2-4.

Процесс проводят аналогично описанному в примере I, но при различных соотношениях исходных резиносодержащих отходов и углеводородного растворителя - отходов производства синтетического каучука. Условия процесса и полученные результаты (выходные параметры процесса) представлены в таблице I.

Таблица I

№ примеров	Массовое соотношение резиносодержащих отходов к углеводородному растворителю	Время процесса, мин	Температура процесса, °С	Степень конверсии, %	Выход жидких продуктов, мас.% от резиносодержащих отходов	Выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С, мас.% от жидких продуктов
I	2	3	4	5	6	7
I	I:3,0	5	420	80	72	65,5
2	I:3,0	I0	420	85	73	70,3
3	I:3,5	20	420	90	75	8I,2
4	I:2,5	60	420	92	70	77,5

Как видно из результатов, представленных в таблице I, выход жидких продуктов по заявляемому способу при степени конверсии 80-92% составляет 70-72 мас.% от резиносодержащих отходов, а выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С составляет 65,5-8I,2 мас.% (по известному способу SU, A, I6I3455 выход легких фракций с $t_{кип}$ до 230°С составляет I2,4-37,8 мас.%).

Пример 5.

Во вращающийся автоклав (объемом 2,0 л) загружают 300 г резиносодержащих отходов (обрезки резиновых и резинотканевых пластин) и 900 г отходов производства синтетического каучука, следующего состава, в мас.%: ароматические углеводороды 38,0; алканы 42,0; нафтены 20,0; степень непредельности I,6 г-экв/моль. В реакционную смесь добавляют I2 г порошка интерметаллидов (30 мас.% Nd - 40 мас.% La - 30 мас.% Ce). Процесс осуществляют при рабочем давлении 5 МПа, температуре 320°С в течение 5 мин. Выход жидких продуктов составляет 80 мас.%, содержание в них фракции с $t_{кип}$ до 200°С - 79 мас.%; общая степень конверсии резиносодержащего

материала составляет 87%.

Примеры 6-II.

Процесс проводят аналогично описанному в примере I, но при различных соотношениях исходных резиносодержащих отходов и углеводородного растворителя-отходов производства синтетического каучука, а также при различных количествах интерметаллидов. Параллельно для сравнения в тех же условиях осуществляют процесс без использования интерметаллидов (примеры IO-II). Условия процесса и полученные результаты (выходные параметры процесса) представлены в таблице 2.

Таблица 2

№ примеров	Массовое соотношение резиносодержащих отходов к углеводородному растворителю	Время процесса, мин	Температура процесса, °С	Интерметаллиды, мас.%	Степень конверсии, %	Выход жидких продуктов, мас.% от резиносодержащих отходов	Выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С, мас.% от жидких продуктов
I	2	3	4	5	6	7	8
6	I:3,0	5	320	(Nd-Al-Ce) I,0	87	80,0	79,0
7	I:2,0	60	320	(Nd-La-Ce) I,0	94	82,0	82,0
8	I:2,5	5	320	(Nd-La-Ce) 5,0	97	85,0	87,0
9	I:4,0	5	320	(Nd-La-Ce) IO,0	97	85,0	87,0
IO (сравнительный)	I:3,0	5	420	-	80	72,0	65,5
II (сравнительный)	I:3,0	60	420	-	92	70,0	77,5

Как видно из результатов, представленных в таблице 2, применение интерметаллидов на основе редкоземельных металлов (Nd-La-Ce или Nd-Al-Ce) прежде всего позволяет существенно понизить температуру (до 320°С). При 320°С общая степень конверсии резиносодержащих отходов, по сравнению со способом без интерметаллидов при температуре 420°С, возросла от 92 до 97%, выход жидких продуктов - от 72 до 85 мас.%, содержание в последних фракции с $t_{кип}$ до 200°С - от 77,5 до 87,0 мас.%.

Пример I2.

Во вращающийся автоклав (объемом 2,0 л) загружают 300 г резиносодержащих отходов (резиновые обрезки, куски отработанных резиновых камер) и 900 г отходов производства синтетического каучука, следующего состава, в мас.%: ароматические углеводороды 37,8; алканы 42,5; нафтены I9,7; степень непредельности I,6 г-экв/моль. В реакционную смесь добавляют I2 г порошка неодима. Процесс осуществляют при рабочем давлении 5 МПа, температуре 320°С, в течение 5 мин. Выход жидких продуктов составляет 78 мас.%, при содержании фракции с $t_{кип}$ до 200°С 80 мас.% от жидких продуктов; при общей степени конверсии резиносодержащего сырья 90%.

Примеры I3-I6.

Процесс проводят аналогично описанному в примере I2, но при различных соотношениях исходных резиносодержащих отходов и углеводородного растворителя - отходов производства синтетического каучука, а также при различных количествах редкоземельного металла - неодима. Параллельно для сравнения в тех же условиях осуществляют процесс без редкоземельного металла (примеры I5-I6). Условия процесса и полученные результаты (выходные параметры процесса) представлены в таблице 3.

Таблица 3

№ примеров	Массовое соотношение резиносодержащих отходов к углеводородному растворителю	Время процесса, мин	Температура процесса, °С	Неодим (Nd), мас.%	Степень конверсии, %	Выход жидких продуктов, мас.% от резиносодержащих отходов	Выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С, мас.% от жидких продуктов
I	2	3	4	5	6	7	8
I3	I:3,5	5	320	5,0	95	83	82
I4	I:2,5	5	320	I0,0	95	83	82
I5 (сравнительный)	I:3,0	5	420	-	80	72	65,5
I6 (сравнительный)	I:3,0	60	420	-	92	70	77,5

Как видно из данных таблицы 3, проведение процесса в присутствии редкоземельного металла (неодима) позволяет повысить степень конверсии (90-95%) по сравнении со способом без применения неодима (80-92%); увеличить выход жидких продуктов (78-83 мас.%) по сравнению со способом без неодима (70-72мас.%); увеличить выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С (80-82 мас.%) по сравнению со способом без неодима (65,5-77,5 мас.%).

Пример I7.

Во вращающийся автоклав (объемом 2,0 л) загружают 300 г резиносодержащих отходов и 900 г отходов производства синтетического каучука, следующего состава, в мас.%: ароматические углеводороды 38,0; алканы 42,0; нафтены 20,0; степень непредельности I,6 г-экв/моль. В реакционную смесь добавляют I2 г гидрида титана. Процесс осуществляют при рабочем давлении 6 МПа, температуре 420°С

в течение 5 мин.

Выход жидких продуктов составляет 78 мас.% при общей конверсии сырья 85%, содержание фракции с $t_{кип}$ до 200°С составляет 72,5 мас.% от жидких продуктов.

Пример I8-22.

Процесс проводят аналогично описанному в примере I7, но при различных соотношениях исходных резиносодержащих отходов и углеводородного растворителя - отходов производства синтетического каучука, а также при различных количествах гидрида титана. Параллельно для сравнения в тех же условиях осуществляют процесс по способу без применения гидрида титана (примеры I7; I8). Условия процесса и полученные результаты (выходные параметры процесса) представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ примеров	Массовое соотношение резиносодержащих отходов к углеводородному растворителю	Время процесса, мин	Гидрид титана, мас.%	Степень конверсии, %	Выход жидких продуктов, мас.% от резиносодержащих отходов	Выход фракций с $t_{кип}$ до 200°С, мас.% от жидких продуктов
I	2	3	4	5	6	7
I8	I:3,0	60	0,5	94	83,0	82,0
I9	I:2,8	5	5,0	96	82,0	85,0
20	I:2,5	5	I0,0	96	82,0	85,0
2I (сравнительный)	I:3,0	5	-	80	72,0	65,5
22 (сравнительный)	I:3,0	60	-	92	70,0	77,5

Как видно из данных таблицы 4, проведение процесса в присутствии гидрида титана позволяет повысить степень

конверсии резиносодержащих отходов в пределах 85-96%, по сравнению со способом без применения гидрида титана 80-92%; увеличить выход жидких продуктов в пределах 78-83 мас.% по сравнению со способом без гидрида титана 70-72 мас.% и увеличить содержание фракции с $t_{кип}$ до 200°С в пределах 72,5-85 мас.% по сравнению со способом без гидрида титана 65,5-77,5 мас.%.

Примеры 23-32.

Процесс проводят аналогично описанному в примере I7, но вместо гидрида титана в реакционную смесь добавляют оксид кальция. Процесс проводят при различных количествах оксида кальция и различных соотношениях исходных резиносодержащих отходов и углеводородного растворителя-отходов производства синтетического каучука.

Для сравнения параллельно в тех же условиях осуществляют процесс без добавления оксида кальция. Условия процесса и полученные результаты (выходные параметры процесса) представлены в таблице 5.

Таблица 5

№ примеров	Массовое соотношение резиносодержащих отходов к углеводородному растворителю	Содержание оксида кальция, мас.%	Температура процесса, °С	Время, мин	Степень конверсии отходов, %	Выход жидких продуктов, мас.%	Содержание серы в жидких продуктах, мас.%
I	2	3	4	5	6	7	8
23	I:2,8	5,0	420	60	93	73	0,03
24	I:2,8	5,0	420	I0	90	7I	0,03
25	I:2,9	2,0	420	I0	90	7I	0,03
26	I:3,0	0,5	420	I0	90	7I	0,03
27	I:2,7	I0,0	420	I0	94	78	0,0I
28	I:2,7	7,0	420	I0	94	78	0,0I
29	I:2,9	5,0	320	I0	82	65	0,03
30	I:2,9	5,0	320	60	90	72	0,0I
3I	I:2,7	I0,0	320	30	90	7I	0,0I
32 (сравнительный)	I:3,0	-	420	60	92	70	0,08

Примеры 33-36

Во вращающийся автоклав загружают резиносодержащие отходы и углеводородный растворитель - отходы производства синтетического каучука, аналогичного описанному в примере I7 состава. Процесс проводят в условиях примера I7. Полученную после дистилляции фракцию с температурой кипения выше 200°С частично возвращают в процесс в качестве добавки к исходному растворителю (в массовом соотношении I:5), а оставшуюся часть выделяют в виде целевого продукта. Условия процесса и полученные результаты представлены в таблице 6. Для сравнения приведен пример 36 (без частичного возврата в процесс фракции с температурой кипения выше 200°С).

Таблица 6

№ примеров	Резиновые отходы, мас.%	Растворитель (исходный) мас.%	Смесь возвращенной части фракции с $t_{кип}$ выше 200°С с исходным растворителем (I:5), мас.%	Гидрид титана, мас.%	Температура, °С	Время процесса, мин	Степень конверсии, %	Выход жидких продуктов мас.% от резиносодержащих отходов	Выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С, мас.% от жидких продуктов
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0
33	25	-	74,5	0,5	420	5	82	84	77,5
34	25	-	70	5,0	420	5	96	86	86
35	25	-	73	2,0	420	5	90	84	78
36	25	74,5	-	0,5	420	5	80	82	75

Как видно из таблицы 6, проведение процесса термоожижения резиносодержащих отходов растворителем, содержащим возвращаемую в процесс часть фракции с температурой кипения выше 200°С, позволяет увеличить общую сте-

пень конверсии (до 96%), выход жидких продуктов (до 86 мас.%) и фракции с $t_{кип}$ до 200°С (до 86 мас.%).

Пример 37.

Во вращающийся автоклав загружают резиносодержащие отходы и углеводородный растворитель - отходы производства синтетического каучука, аналогичного описанному в примере I. Процесс проводят непрерывно (в течение I0 циклов) в условиях аналогичных примеру I. Полученную после дистилляции фракцию с температурой кипения выше 200°С частично возвращают в процесс в качестве добавки к исходному растворителю (в массовом соотношении I:5), а оставшуюся часть выделяют в виде целевого продукта. Условия процесса и полученные результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

№№ пп	Резиносодержащие отходы, мас.%	Растворитель, мас.% (исходный)	Смесь исходного растворителя с возвращаемой частью (5:I), мас.%	Номер цикла процесса	Время, мин	Степень конверсии, %	Выход жидких продуктов, мас.%	Выход фракции с $t_{кип}$ до 200°С, мас.% от жидких продуктов
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I	25	75	-	-	20	90	75	8I,2
2	25	-	75	I	20	90	75	82,0
3	25	-	75	2	20	90	76	82,0
4	25	-	75	3	20	9I	77	84,0
5	25	-	75	4	20	9I	77	84,0
6	25	-	75	5	20	9I	78	85,0
7	25	-	75	6	20	9I	75	82,0
8	25	-	75	7	20	92	73	79,0
9	25	-	75	8	20	92	72	76,0
I0	25	-	75	9	20	92	70	74,0
II	25	-	75	I0	20	92	68	65,0

Из данных таблицы 7 видно, что продукты термоожижения (возвращаемые в процесс) являются эффективным водорододонорным растворителем резиносодержащего материала. Их применение в течение 6 циклов способствует увеличению общей степени конверсии резиносодержащего материала при одновременном повышении выхода жидких продуктов и фракции с $t_{кип}$ до 200°С. Увеличение числа циклов до I0 поддерживает степень конверсии на одном уровне, но снижается выход жидких продуктов и фракции с $t_{кип}$ до 200°С.

Полученные результаты показывают, что возвращение в процесс жидких продуктов позволяет существенно сократить расход исходного растворителя и повысить производительность процесса.

Промышленная применимость

Заявляемый способ переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье может найти применение в производстве моторного топлива, химического сырья, асфальтобетона для дорожного строительства, гидро-, тепло- и звукоизоляционных материалов и для других целей.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

I. Способ переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье, включающий термообработку резиносодержащих отходов углеводородным растворителем с последующим отделением жидкой фракции и ее дистилляции с получением целевых продуктов, характеризующийся тем, что в качестве углеводородного растворителя используют отходы производства синтетического каучука, взятые в массовом соотношении к исходным резиносодержащим отходам, равном 2-4:I соответственно и процесс термообработки осуществляют при температуре 270-420°С и давлении I-6 МПа.

2. Способ по п.I, характеризующийся тем, что обработку резиносодержащих отходов проводят в присутствии редкоземельного металла или интерметаллидов на основе редкоземельных металлов, или гидрида титана, или оксида кальция в количестве 0,5-I0,0% от массы реакционной смеси.

3. Способ по п.I, характеризующийся тем, что в качестве редкоземельного металла используют неодим.

4. Способ по п.I, характеризующийся тем, что в качестве интерметаллидов на основе редкоземельных металлов используют интерметаллиды неодим-лантан-церий или неодим-алюминий-церий.

5. Способ по любому из пунктов I-4, характеризующийся тем, что процесс проводят непрерывно, при этом полученную после дистилляции жидкой фракции фракцию с температурой кипения выше 200°С частично возвращают в процесс в качестве добавки к исходному углеводородному растворителю-отходам производства синтетического каучука в массовом соотношении I:5-I0 соответственно, а оставшуюся часть указанной фракции выделяют в качестве целевого продукта.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU94/00010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC5: C08J 11/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08J 11/04, 11/18, 11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, B2, 1720151 (PHOENIX GUMMWERKE AG) 30 January 1975 (30.01.75)	1
A	SU, A1, 1613455 (STAVROPOLSKY POLITEKHNICHESKY INSTITUT) 15 December 1990 (15.12.90), cited in the description	1
A	US, A, 4052344 (THE FIRESTONE & RUBBER COMPANY) 4 October 1977 (04.10.77)	1
A	US, A, 4544675 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY), 1 October 1985 (01.10.85)	1

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 September 1994 (04.09.94)	17 October 1994 (17.10.94)
Name and mailing address of the ISA/ RU	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка No PCT/RU94/00010

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C08J 11/20

Согласно Международной патентной классификации (МКИ-5)

B. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (Система классификации и индексы):МКИ-5 C08J 11/04, 11/18, 11/20

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория *)	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту No.
A	DE, B2, 1720151 (PHOENIX GUMMIWERKE AG) 30 января 1975 (30.01.75)	1
A	SU, A1, 1613455 (СТАВРОПОЛЬСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ), 15 декабря 1990,	1

[X] последующие документы указаны в продолжении графы C [ ] данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:
"A" -документ, определяющий общий уровень техники.
"E" -более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее.
"O" -документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" -документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета.
"T"-более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения.
"X"-документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень.
"Y"-документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории.
"&"-документ, являющийся патентом-аналогом.

Дата действительного завершения международного поиска 4 сентября 1994 (04.09.94)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 17 октября 1994 (17.10.94)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Всероссийский научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб. 30-1
факс (095)243-33-37,телетайп 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:
Л.Реутова
тел.(095)240-58-88

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка No. PCT/RU 94/00010

C. (Продолжение) ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория *)	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту No.
	(15.12.90), указан в описании	
A	US, A, 4052344 (THE FIRESTONE & RUBBER COMPANY) 4 октября 1977 (04.10.77)	1
A	US, A, 4544675 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANI), 1 октября 1985 (01.10.85)	1