



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 02.07.1971 (P. 149197)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1976

MKP C07c 3/26  
C07c 11/18

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 3/26  
C07C 11/18

Twórcy wynalazku: Zbigniew Jarzmiński, Mieczysław Piętaś, Stanisław Bal, Roman Świerczek, Zenon Jurkiewicz, Leszek Zurzycki, Piotr Kopiec

Uprawniony z patentu: Gliwickie Zakłady Chemiczne „Carbochem”,  
Gliwice (Polska)

## Sposób otrzymywania mieszaniny terpenów i pochodnych izoprenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ciekłych mieszanin, bogatych w mono-, seskwi- i wieloterpeny oraz inne pochodne izoprenu z odpadów zawierających kauczuk naturalny i syntetyczny.

Mieszaniny te znajdują szerokie zastosowanie jako rozpuszczalniki, emulgatory, środki flotacyjne, plastyfikatory, oraz jako półprodukty do syntezy takich substancji jak na przykład środki zapachowe, farmaceutyczne, kamfora i inne produkty syntetyczne. Znajdują one również zastosowanie do produkcji sadz technicznych specjalnych, oraz jako dodatki do surowców sadzotwórczych wywołujących odpowiednie zmiany struktury produkowanych sadz.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania terpenów bazują na surowcach pochodzenia naturalnego, takich jak na przykład destylaty olejków roślinnych i żywic, zwłaszcza drzew iglastych. W sposobach tych mieszaninę niżej wrzących terpenów uzyskuje się przez destylację, w zakresie temperatur 200—250° C, żywicy balsamicznej lub ekstrakcyjnej, pozyskanej znanymi sposobami. Destylację prowadzi się pod normalnym lub obniżonym ciśnieniem.

Zasadniczą wadą tego sposobu jest to, że surowiec do otrzymywania terpenów tą metodą jest drogi i deficytowy.

Celem wynalazku jest wykorzystanie jako bazy surowcowej do produkcji mieszaniny terpenów i pochodnych izoprenu odpadów i złomu gumowego, zwłaszcza opon samochodowych a przez to wyeliminować

2

nowanie dotychczas stosowanych drogich i deficytowych surowców.

Stwierdzono, że zależnie od warunków prowadzenia procesu rozkładu termicznego złomu i odpadów gumowych, zwłaszcza zależnie od temperatury ogrzewania uzyskuje się ponad 55% lotnych produktów, z których przeważającą część stanowią produkty ciekłe, pochodne izoprenu i butadienu, głównie terpeny.

Gaz powstaje w ilości około 8-krotnie mniejszej, a stałą pozostałość stanowi koksik o wysokiej wartości opałowej. Ciekłe produkty pirolizy po wstępnej obróbce polegającej na rafinacji i destylacji przedstawiają cenny surowiec przemysłowy, oraz produkty o rozległym zastosowaniu.

Sposób według wynalazku polega na uzyskiwaniu mieszaniny bogatej w terpeny, przez termiczny rozkład wulkanizowanych mieszanek kauczuku naturalnego i syntetycznego, bez dostępu powietrza w obecności aktywnych katalitycznych dodatków, zwłaszcza tlenku cynku, trójtlenku antymonu i/lub innych tlenków metali grupy przejściowej, pod ciśnieniem zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego w zakresie temperatur 300—800°C. Po osiągnięciu przez wsad temperatury około 300°C do wewnętrznej przestrzeni pieca wprowadza się gazy z termicznego rozkładu, z których usunięto ciekłe węglowodory, i/lub parę wodną. Gazy z rozkładu termicznego dodaje się dla zwiększenia uzysku produktów wyżej wrzących, a para wodna powoduje również zwiększenie

szenie uzysku przez obniżenie prężności cząstkowej.

Najkorzystniej proces rozkładu prowadzi się bez dostępu powietrza, w obecności co najmniej 2% tlenku cynku i/lub tlenków metali grupy przejściowej, stosując przeponowe ogrzewanie wsadu do temperatury co najmniej 550°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieznacznie różniącym się od niego. Proces w określonej fazie, w temperaturze powyżej 300°C prowadzi się przy dodatku pary wodnej i/lub gazów z rozkładu termochemicznego, po wykropleniu z nich ciekłych węglowodorów.

Lotne produkty chłodzi się w znanych chłodnicach, a wykroplona ciecz stanowi bogatą w terpeny mieszaninę pochodnych izoprenu. Ciekłą mieszaninę pochodnych izoprenu wykroploną w systemie chłodnic, rozdestylowuje się uzyskując: frakcję przedgonową, frakcję rozpuszczalnikową, frakcję olejową, oraz pozostałość powyżej 300°C. Otrzymane tą drogą produkty poddaje się izomeryzacji i rafinacji w obecności rozcieńczonych kwasów mineralnych lub glinokrzemianów.

Proces termochemicznego rozkładu odpadów i złomu gumowego pozwala je efektywnie zagospodarować, rozwiązując problem utylizacji dotychczas jedynie częściowo wykorzystanego surowca odpadowego. Jednocześnie proces ten dostarcza wiele cennych produktów i surowców o szerokim zastosowaniu.

Przykład I. 1000 kg złomu gumowego, stanowiącego równoważność około 30 opon do samochodów ciężarowych, wprowadza się do poziomego pieca tunelowego, wyposażonego w środki i urządzenia do przeponowego ogrzewania, układy odprowadzania produktów stałych i lotnych oraz urządzenia załadunkowe.

Znajdujące się w piecu opony poddaje się w czasie około 8 godzin rozkładowi termicznemu bez dopływu powietrza. Temperatura końca procesu wynosi 550°C. Ciśnienie w piecu wynosi około 150—200 mm słupa wody. Po osiągnięciu temperatury około 300°C do wewnętrznej przestrzeni pieca tunelowego wprowadza się gaz z termicznego rozkładu, z którego usunięto ciekłe węglowodory. Po zakończeniu procesu wprowadza się do wewnętrznej przestrzeni pieca parę wodną w celu schłodzenia go przed usu-

nięciem stałych pozostałości i ponownym załadowaniem.

W procesie uzyskuje się następujące produkty:

- 5 — 10% gazu, zawierającego do 20% węglowodorów  $C_4$  i  $C_5$ ,
- 50 — 55% ciekłych produktów, bogatych w terpeny,
- 25 — 40% stałej pozostałości, w postaci półkoks o wysokiej reaktywności.

Lotne produkty chłodzi się w chłodnicach przepływowych do temperatury co najmniej 35°C. Gaz można zużytkować jako surowiec chemiczny, w opisanym przypadku używany jest on do opalania pieca tunelowego. Ciekłe produkty rozkładu złomu gumowego rozdestylowuje się w znanych urządzeniach uzyskując:

- do 5% przedgonu wrzącego w temperaturze do 110°C,
- do 20% frakcji rozpuszczalnikowej wrzącej w zakresie temperatur 110—200°C,
- do 40% frakcji olejowej, wrzącej w zakresie temperatur 200 — 300°C,
- oraz do 35% pozostałości o początku wrzenia nie niższym niż 300°C.

Przedgony i destylaty poddaje się rafinacji i izomeryzacji w obecności kwasu siarkowego o stężeniu poniżej 80%. Po zobojętnieniu roztworem węgla sodowego uzyskuje się produkty końcowe, które w zależności od potrzeb można poddać dalszemu rozrektyfikowaniu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszaniny terpenów i pochodnych izoprenu metodą termiczną, **znamienny** tym, że proces termochemicznego rozkładu wulkanizowanych mieszanek kauczuku naturalnego i syntetycznego prowadzi się bez dostępu powietrza w obecności co najmniej 2% tlenku cynku i/lub tlenków metali grupy przejściowej pod ciśnieniem zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego w temperaturze 300—800°C, po czym gazowe produkty rozkładu schładza się celem wydzielenia produktu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że po przekroczeniu temperatury wsadu około 300°C do wnętrza pieca, w którym prowadzi się proces rozkładu, wprowadza się parę wodną i/lub gazy z termicznego rozkładu po wydzieleniu z nich ciekłych węglowodorów.