

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037870**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.28

(21) Номер заявки
201990401

(22) Дата подачи заявки
2017.07.25

(51) Int. Cl. **C08J 11/14** (2006.01)
C08J 11/12 (2006.01)
C10B 1/02 (2006.01)

(54) УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ШИН И ДРУГИХ ОТХОДОВ

(31) **62/366,827**

(32) **2016.07.26**

(33) **US**

(43) **2019.06.28**

(86) **PCT/US2017/043704**

(87) **WO 2018/022609 2018.02.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПРТИ ГЛОБАЛ МЕНЕДЖМЕНТ
ЛЛС (US)**

(72) Изобретатель:
Мэчон Уэйн, Уилльямс Джэйсон (US)

(74) Представитель:
**Строкова О.В., Глухарёва А.О., Лыу
Т.Н., Угрюмов В.М., Дементьев В.Н.,
Христофоров А.А., Гизатуллин Ш.Ф.,
Костюшенкова М.Ю., Осипенко
Н.В., Лебедев В.В., Парамонова К.В.,
Николаева О.А. (RU)**

(56) EP-A1-2737928
WO-A1-2004076595
EP-B1-1255801
US-A-2317491
US-A-5435890

(57) Предложены устройство и способ для термического разложения шин и других материалов. Устройство представляет собой автоклавную камеру с различными зонами, в которых шины сжигают с получением энергии для реакции термической деполимеризации, происходит деполимеризация и продукты выходят из автоклавной камеры. Согласно одному варианту осуществления способа вода реагирует с железом, присутствующим в металлокордных шинах, производя водород, который способствует разрыву дисульфидных связей в вулканизированных материалах. Вода также способствует регулированию температуры реакции, что позволяет регулировать типы и относительные количества разнообразных продуктов деполимеризации.

B1

037870

037870

B1

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к устройству и способу для термического разложения отработанных каучуковых и/или пластмассовых изделий, таких как шины, и/или отходов их производства.

Уровень техники настоящего изобретения

Большой интерес представляет собой переработка отходов, а не их захоронение на полигонах. Это особенно актуально в отношении изношенных шин, представляющих собой отработанные отходы, и отбросов, образующихся в результате производства шин и представляющих собой производственные отходы. При сжигании указанные материалы могут производить вредные газы, поскольку в них присутствуют дисульфидные связи (возникающие в известном процессе вулканизации), которые образуют сероводород при сжигании.

Существуют разнообразные способы деполимеризации каучука в изношенных шинах, включая способы, раскрытые в патентах EP № 0694600 и USP № 7628892. В европейском патенте EP № 0694600 раскрыты способ и устройство, посредством которых изношенные шины деполимеризуют при относительно низком давлении и при температуре от 100 до 135°C, образуя газообразные и жидкие продукты, которые затем сжигают. Температуру поддерживают посредством введения воды и воздуха в устройство.

В патенте США № 7628892 раскрыта установка, которая содержит деполимеризационное устройство, имеющее по существу цилиндрический корпус с верхним основанием и нижним основанием. Термическая деполимеризация шин происходит внутри устройства, смесь продуктов выходит из устройства, а затем поступает в фазовый сепаратор, который отделяет жидкие продукты от газообразных продуктов. Фазовый сепаратор присоединен к аспирационному блоку, который обеспечивает работу деполимеризационного устройства при давлениях вплоть до 10 мбар ниже атмосферного давления. Способ предложен для получения углеродистого топлива и газообразного продукта, который сжигают.

В патенте США № 7628892 также раскрыто добавление оксида кальция в шины таким образом, что при деполимеризации каучука в шинах в присутствии пара оксид кальция превращается в гидроксид кальция, который затем реагирует с серой и образует соль, которая затем смешивается со сталью и углеродом, образующимся в процессе деполимеризации.

Для термического разложения шин и других отходов было бы выгодным создание улучшенных устройств и способов, в которых согласно некоторым вариантам осуществления не требуется добавление солей кальция для реакции с серой, используемой в процессах вулканизации каучука, и которые допускают осуществление десульфуризации, если это желательно, вне автоклавной камеры.

Сущность настоящего изобретения

Согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение относится к устройству для термического разложения изношенных шин, отбросов от производства шин, а также других отработанных и производственных отходов.

Термин "термическое разложение" означает термическую деполимеризацию полимерных материалов, а также разложение неполимерных компонентов. В качестве примера, если шину подвергают термическому разложению, можно выделить органические материалы, образующиеся в результате процесса деполимеризации, а также неорганические материалы, такие как сталь из стальных брекеров и серу, используемую в процессе вулканизации, причем сера может быть выделена в форме серосодержащих соединений. Если неорганические наполнители использованы в наполненных полимерных изделиях, наполнители могут быть выделены из термически деполимеризованных изделий.

Устройство для разложения содержит автоклавную камеру (в настоящем документе также называется термином "автоклав"), которая предпочтительно ориентирована не в горизонтальной плоскости (например, в вертикальном направлении). Автоклавная камера может иметь любую желательную форму, например цилиндрическую или коническую форму, с диаметром, составляющим от приблизительно 0,4572 м (1,5 фута) до приблизительно 7,3152 м (24 футов), более конкретно от приблизительно 1,2192 м (4 футов) до приблизительно 2,4384 м (8 футов). Высота автоклавной камеры, как правило, составляет приблизительно от 1,524 м (5 футов) и 9,144 м (30 футов). Боковые стенки автоклавной камеры могут иметь изоляцию, которая способствует поддержанию рабочей температуры.

Кроме того, как ниже обсуждается более подробно, сжигание или частичное сжигание материалов в или вблизи нижней части автоклавной камеры может преимущественно обеспечивать тепловую энергию для осуществления термической деполимеризации на более верхнем уровне автоклавной камеры. Когда автоклав является по существу вертикальным, это позволяет материалу стекать вниз, когда происходит сжигание или частичное сжигание.

Внутри автоклавной камеры находятся четыре различные температурные зоны, положения которых могут изменяться в зависимости от различных факторов, таких как содержание кислорода и воды в автоклавной камере, температура и давление реакции, а также тип материала, подвергаемого разложению.

Вкратце, требуется значительное количество тепловой энергии, чтобы инициировать термическую деполимеризацию полимерных материалов, таких как шины. Согласно некоторым вариантам осуществления это тепло обеспечивают извне посредством нагревания наружной поверхности автоклавной камеры или в качестве альтернативы посредством использования микроволновой энергии. Согласно другим вариантам осуществления тепловую энергию обеспечивают посредством частичного сжигания шин или

других полимерных материалов в или вблизи нижней части автоклавной камеры. Для частичного сжигания требуется, по меньшей мере, некоторое количество кислорода, причем вводимое количество кислорода целенаправленно поддерживают ниже уровня стехиометрического количества, требуемого для полного сжигания шин. Нагревание усиливается, тепло, производимое посредством частичного сжигания части материала в или вблизи нижней части автоклавной камеры, поднимается по автоклавной камере и обеспечивает энергию, требуемую для деполимеризации шин и/или других полимерных материалов, находящихся выше части автоклавной камеры, где производится тепло. Когда добавляют воду, она может быть использована для регулирования количества тепла, причем вода может также реагировать в условиях высоких температур и согласно некоторым вариантам осуществления в присутствии стали из шин, образуя кислород и водород. Водород может способствовать девулканизации каучука в шинах, образуя сероводород или другие соединения серы, а также может гидрировать олефиновые соединения. Если это желательно, могут быть добавлены катализаторы, чтобы снизить энергию активации, требуемую для тех последующих реакций, в которых могут участвовать олефиновые соединения, производимые в процессе деполимеризации.

Состав материалов, подвергаемых деполимеризации, температура, давление и скорость потока в зоне автоклавной камеры, в которой образуются указанные олефиновые продукты, а также присутствие или отсутствие катализаторов, водорода и/или воды могут влиять на смеси продуктов, которые образуются при деполимеризации материалов и участии начальных продуктов в последующих технологических стадиях.

В первой зоне, которая находится в или вблизи нижней части автоклавной камеры, материал нагревают до температуры, составляющей от приблизительно 150 до приблизительно 550°C, более конкретно от приблизительно 150 до приблизительно 400°C или от приблизительно 250 до приблизительно 550°C, и полностью или частично сжигают. Можно необязательно вводить воду, катализатор и/или кислород. Если вводят кислород, его можно вводить, например, в чистом виде или в составе воздуха через клапан в или вблизи нижней части автоклавной камеры. Тепло можно обеспечивать, например, посредством введения горелки через отверстие в стенке автоклавной камеры, в или вблизи нижней части автоклавной камеры. Тепло, производимое в результате полного/частичного сжигания материала, затем используют для достижения желательной температуры деполимеризации. В качестве альтернативы тепловая энергия может быть обеспечена посредством покрытия нижней части автоклавной камеры слоем огнеупорного материала и нагревания огнеупорного материала до желательной температуры с использованием любых из множества разнообразных нагревателей, таких как индукционные нагреватели. Согласно другим вариантам осуществления микроволновую энергию используют для деполимеризации шин и/или других материалов.

Согласно одному варианту осуществления нижняя часть автоклавной камеры содержит ряд регистров, причем кислород и необязательно воду и/или катализатор вводят с одного конца ряда регистров, а пламя из горелки вводят с другого конца ряда регистров. Горелка может быть установлена на каретку, которая упрощает перемещение горелки через автоклав. Регистры расположены с такими интервалами, чтобы обеспечивать по существу равное давление по всей нижней части автоклава. Термин "по существу равное давление" означает, что давление на нижней части автоклавной камеры не различается более чем на 20%.

В процессе работы фронт реакции перемещается к центру, что обеспечивает относительно постоянную скорость горения сжигаемых материалов, в отличие от простого введения горелки с одного конца регистра.

Согласно первому варианту осуществления присутствует множество отверстий, обеспечивающих впуск одного или более из кислорода (например, в чистом виде или в составе воздуха), воды и/или катализаторов, и выпуск продуктов, а также измерение и регулирование скорости потока, температуры и давления.

Согласно второму варианту осуществления используют множество впускных и выпускных отверстий для создания множества зон очистки твердых, жидких и парообразных веществ, образующих множество продуктов.

Согласно некоторым вариантам осуществления серу, используемую для вулканизации каучука в шинах, удаляют внутри автоклавной камеры, например, посредством реакции с соединением, которое образует сульфидную соль, и согласно другим вариантам осуществления сера присутствует в потоке продуктов, из которого ее необязательно, но предпочтительно удаляют перед выделением продуктов. Согласно одному варианту осуществления блок десульфуризации присоединен к отверстию таким образом, что на продукты могут воздействовать условия десульфуризации.

Согласно одному варианту осуществления циклонный сепаратор используют для удаления твердых частиц, присутствующих в паре. Если используют блок десульфуризации, циклонный сепаратор может быть присоединен до или после блока десульфуризации, хотя его предпочтительно присоединяют перед блоком десульфуризации, чтобы сократить до минимума загрязнение блока десульфуризации твердыми частицами.

Хотя продукты, выходящие из автоклава, находятся в газовой фазе, при комнатной температуре не-

которые продукты являются жидкими, а другие являются газообразными. Устройство дополнительно содержит блок разделения продуктов, в котором присутствуют в единственном или множественном числе охлаждающие колонны, дистилляционные колонны, холодильники, жидкостные завесы, через которые могут проходить газообразные потоки, и другие устройства, чтобы охладить газ и разделять смеси продуктов на один или более жидких и один или более газообразных продуктов.

Термическую деполимеризацию, как правило, осуществляют в вакууме, например при давлении, составляющем от приблизительно -0,8 до приблизительно -200 мбар, более конкретно от приблизительно 0,8 до приблизительно -50 мбар. Для достижения этого вакуума вакуумный насос или аспирационный блок присоединяют на конце или вблизи конца блока разделения продуктов. Согласно одному варианту осуществления давление может быть увеличено вплоть до приблизительно 8 мбар, в частности, поскольку газообразные продукты выделяются в течение процесса деполимеризации. Указанное давление может быть достигнуто, даже если вакуум создают посредством удаления газов из разнообразных продуктов. Регулирование выпуска указанных продуктов из автоклава может способствовать регулированию давления.

Газообразные продукты можно выделять или, если это желательно, сжигать. Если они подлежат сжиганию, устройство может содержать горелку или генератор после вакуумного насоса или аспирационного блока. Горелка может быть использована для производства тепла посредством сжигания газа, генератор может быть использован для производства электроэнергии посредством сжигания газа.

Верх автоклава можно открывать, чтобы загружать в автоклав шины и/или другие материалы, подлежащие термическому разложению. Это можно осуществлять, присоединяя верхнюю часть к остальной части автоклава и используя двусторчатый колпак, шарнир, винтовой верх, ряд фланцев и т.п.

Может оказаться желательным охлаждение автоклава между партиями. Хотя в процессе работы воду, как правило, вводят в автоклав через клапан в или вблизи нижней части автоклава, в течение операций охлаждения, в качестве дополнения или в качестве альтернативы воду можно также вводить через клапан в или вблизи верхней части автоклава. Это может значительно ускорять процесс охлаждения, что позволяет быстрее перерабатывать следующую партию, чем при отсутствии введения воды через верхнюю часть автоклавной камеры. Не желая ограничиваться конкретной теорией, авторы считают, что, когда шины подвергают термической деполимеризации, железо, присутствующее в стальных брекерах, реагирует с монооксидом углерода, образующимся в результате неполного сжигания (т. е. при использовании менее чем стехиометрического количества кислорода), и вводимой водой, образуя водород, в процессе, аналогичном процессу "пар-чугун". Получаемый таким путем водород может разрушать дисульфидные и сероуглеродные связи, присутствующие в вулканизированном каучуке, используемом в шинах, и производить сероводород и другие серосодержащие продукты (в том числе COS, но не ограничиваясь им).

Между партиями оказывается желательным удаление остаточного материала из автоклава. В случае шин остаточный материал может содержать технический углерод и сталь из стальных брекеров в шинах. Существуют несколько способов удаления остаточного материала из автоклава. В одном примерном способе устанавливают шарнир в нижней части автоклава и открывают шарнирную нижнюю часть после термической деполимеризации материала для удаления материала из автоклава. В другом способе устанавливают шарнир с горизонтальной осью, проходящей по средней линии автоклава, и мотор для вращения автоклава. После снятия верхней части автоклава можно поворачивать вокруг горизонтальной оси шарнира. Тогда материалы, собранные в нижней части автоклава, выпадают через верхнюю часть автоклава. Автоклав можно затем повернуть обратно в вертикальное положение, любые трубы, клапаны или другие соединения, которые были отсоединены для поворота автоклава, могут быть восстановлены.

В процессе использования автоклав открывают, шины и/или другие материалы, подлежащие термическому разложению, помещают в автоклав. Крышку закрывают, газы и другие летучие вещества удаляют из системы безопасным способом. Например, газообразный азот или диоксид углерода можно продувать в автоклав и удалять из автоклава вместе с газами и другими летучими веществами. Указанные соединения можно улавливать под давлением, выпускать в атмосферу или сжигать. После этого может быть создано низкое давление. Система является полностью герметичной, не допускается выход никаких ядовитых или имеющих запах паров.

После этого нагревают шины или другие материалы, подлежащие термической деполимеризации, которые находятся в или вблизи нижней части автоклавной камеры. В зависимости от механизма, используемого для нагревания материала, для этого можно устанавливать горелку в нижнюю часть автоклавной камеры и вводить кислород, воду и/или катализатор через клапан таким образом, чтобы осуществлять реакцию с материалом, или можно вводить кислород, воду и/или катализатор в нижнюю часть автоклавной камеры при одновременном нагревании огнеупорного материала, присутствующего в нижней части автоклавной камеры.

В автоклаве осуществляют регулирование температуры. Когда температура достигает своего соответствующего диапазона, газообразные продукты выпускают из одного или более отверстий. Отсюда газообразные продукты можно направлять в циклон, чтобы удалять твердые частицы, на стадию десульфуризации, чтобы удалять сероводород и другие серосодержащие продукты, и/или в процесс охлажде-

ния, чтобы отделять продукты, которые являются жидкими при комнатной температуре, от продуктов, которые являются газообразными при комнатной температуре. Газообразные продукты можно собирать и хранить, сжигать или использовать для производства электроэнергии.

В процессе реакции расходуются шины и/или другие материалы, находящиеся в или вблизи нижней части автоклавной камеры, и под действием силы тяжести материалы, находящиеся над израсходованными материалами, затем опускаются в автоклавной камере до тех пор, пока не происходит их деполимеризация.

После завершения реакции, о чем можно судить, например, по изменениям температуры в различных зонах, реакция может быть остановлена, например, посредством введения воды через клапан вверх или вблизи верхней части автоклавной камеры.

Когда автоклавную камеру охлаждают в достаточной степени, можно сливать воду. В идеальном случае автоклавную камеру герметизируют в течение работы таким образом, чтобы поддерживать вакуум и соблюдать правила безопасности. После завершения переработки каждой партии можно разгерметизировать автоклавную камеру, сливать воду и удалять твердые материалы из автоклавной камеры.

Согласно одному варианту осуществления при этом открывают шарнирную нижнюю часть автоклавной камеры, чтобы выпустить материалы. Согласно другому варианту осуществления для этого снимают верхнюю часть, отсоединяют выпускное отверстие и поворачивают автоклав относительно шарнира, имеющего горизонтальную ось, проходящую точно или приблизительно по средней линии автоклава. После этого материалы падают сверху автоклавной камеры, и автоклавную камеру можно затем возвращать в ее исходное вертикальное положение.

Продукты, получаемые в результате термического разложения шин, обычно содержат технический углерод, соединения серы, сталь (из стальных брекеров), жидкую, в основном олефиновую фракцию, аналогичную по свойствам дизельному топливу № 2, газообразный метан, фракцию C₂₋₄ и один или более дополнительных газов, таких как диоксид углерода, монооксид углерода, диоксид серы и водород. Один или более олефинов из олефиновой фракции можно вводить в последующие реакции, например реакции Дильса-Альдера с диенами, такими как бутадиен (образующийся, например, в результате деполимеризации нитрил-бутадиенового каучука), с получением циклоалифатических соединений, реакции димеризации/тримеризации/олигомеризации олефинов (с одинаковыми олефинами или с двумя или более различными олефинами) с получением высших олефинов, реакции гидрирования с получением алифатических соединений и реакции ароматизации. Удаление из автоклавной камеры твердых продуктов, пока они еще остаются влажными, может упрощать выделение технического углерода.

В качестве дополнения или альтернативы, помимо шин, разложению могут быть подвергнуты и другие материалы, в том числе отходы из смесителя Бенбери, медицинские отходы, древесные отходы, масляные отходы, растительные отходы, отходы животного происхождения, бытовые отходы, рыбные отходы, компьютерные отходы, печатные монтажные платы, автомобильный "хлам" и асфальтовый наполнитель.

Продукты, получаемые в результате термического разложения указанных материалов, будут отличаться от продуктов, получаемых из шин, и рабочие температуры могут также различаться в зависимости от соответствующих температур, при которых полимеры претерпевают термическую деполимеризацию.

Настоящее изобретение становится более понятным при ознакомлении со следующим подробным описанием.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 представлена диаграмма, иллюстрирующая состав масла, полученного способом термической деполимеризации, описанным в настоящем документе.

На фиг. 2 представлена схематическая иллюстрация одного варианта осуществления автоклавной камеры, описанной в настоящем документе.

На фиг. 3 представлена схематическая иллюстрация другого варианта осуществления автоклавной камеры, описанной в настоящем документе.

На фиг. 4 представлено изображение в разрезе автоклавной камеры, описанной в настоящем документе.

На фиг. 5 представлена схематическая иллюстрация одного варианта осуществления устройства для сбора продуктов, выходящих из автоклавной камеры.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение относится к устройству для термического разложения изношенных шин, отходов шинного производства, а также других отработанных изделий и производственных отходов.

Определения

Термин "автоклавная камера" при использовании в настоящем документе означает воздухонепроницаемый резервуар, в котором нагревают вещества для химической реакции, получая газообразные продукты, которые могут быть собраны в сборный резервуар или использованы для последующей переработки.

Термин "термическое разложение" при использовании в настоящем документе означает термиче-

скую деполимеризацию полимерных материалов, а также разложение неполимерных компонентов. В качестве примера, если шину подвергают термическому разложению, могут быть выделены органические материалы, полученные в результате процесса деполимеризации, а также неорганические материалы, такие как сталь из стальных брекеров и сера, используемая в процессе вулканизации, причем сера может быть выделена в форме серосодержащих соединений. Если неорганические наполнители использованы в наполненном полимерном изделии, наполнители могут быть выделены из термически деполимеризованного изделия.

Автоклавная камера

Устройство содержит автоклавную камеру (также называемую в настоящем документе термином "автоклав"), которая предпочтительно ориентирована в вертикальном направлении (или в негоризонтальном направлении, выходящем из горизонтальной плоскости).

Форма автоклавной камеры

Автоклавная камера может иметь любую желательную форму, например цилиндрическую или коническую форму.

Как ниже обсуждается более подробно, полное или частичное сжигание материалов в или вблизи нижней части автоклавной камеры обеспечивает тепловую энергию для осуществления термической деполимеризации на более высоком уровне в автоклавной камере. Когда автоклав является по существу вертикальным, это позволяет материалу стекать вниз по мере осуществления полного или частичного сжигания.

Диаметр автоклавной камеры

Диаметр автоклавной камеры представляет собой важный параметр для осуществления химических процессов, описанных в настоящем документе. Диаметр составляет обычно от приблизительно 0,4572 м (1,5 футов) до приблизительно 7,3152 м (24 футов), более конкретно от приблизительно 1,2192 м (4 футов) до приблизительно 2,4384 м (8 футов). Высота автоклавной камеры обычно составляет приблизительно от 1,524 м (5 футов) до 9,144 м (30 футов). Боковые стенки автоклавной камеры необязательно имеют изоляцию, что способствует поддержанию рабочей температуры.

Не желая ограничиваться конкретной теорией, авторы считают, что, когда диаметр находится в диапазонах, приведенных выше, поток тепла от сжигания шин и/или иных материалов может проходить через автоклавную камеру и нагревать другие шины/иные материалы таким образом, что они получают достаточную тепловую энергию, чтобы претерпевать термическую деполимеризацию.

Температурные зоны в автоклавной камере

Внутри автоклавной камеры находятся четыре различные температурные зоны, положения которых могут изменяться в зависимости от разнообразных факторов, таких как содержание кислорода и воды в автоклавной камере, температура и давление реакции, а также тип материала, подвергаемого разложению.

В первой зоне, которая находится в или вблизи нижней части автоклавной камеры, материал нагревают до температуры, составляющей от приблизительно 900 до приблизительно 1300°C, и подвергают полному или частичному сжиганию. Одно или более из кислорода, воды и/или катализатора можно необязательно вводить через клапан в или вблизи нижней части автоклавной камеры. Кислород может быть введен, например, в чистом виде или в составе воздуха.

Зона деполимеризации перекрывает первую зону, и химические реакции проходят при температуре, составляющей от приблизительно 150 до приблизительно 550°C, например приблизительно от 150 до 400°C или от приблизительно 250 до приблизительно 550°C.

Продукты выходят из автоклавной камеры в зоне, находящейся выше, чем зона деполимеризации, и температура, при которой продукты выходят из автоклавной камеры, обычно составляет приблизительно от 100 до 280°C.

Хотя возможен контроль температуры (термомониторинг) в фактической зоне деполимеризации, может быть технологически проще наблюдение протекания реакции посредством контроля температуры смеси продуктов, которая выходит из автоклавной камеры через одно или более выпускных отверстий.

Вблизи верхней части реактора, вдали от интенсивного производства тепла в нижней части реактора, температура обычно находится в диапазоне от приблизительно 60 до приблизительно 160°C.

Дно автоклавной камеры

Тепло для первой зоны может быть обеспечено, например, посредством введения горелки через отверстие в стенке в или вблизи нижней части автоклавной камеры. Тепло, производимое посредством сжигания/частичного сжигания материала, затем используют для достижения желательной температуры деполимеризации. В качестве альтернативы тепловая энергия может быть обеспечена посредством покрытия нижней части автоклавной камеры слоем огнеупорного материала и нагревания огнеупорного материала до желательной температуры с использованием любых из множества разнообразных нагревателей, таких как индукционные нагреватели.

Согласно одному варианту осуществления нижняя часть автоклавной камеры содержит ряд регистров, причем кислород, воздух, воду и/или катализатор вводят с одного конца ряда регистров, а пламя из горелки вводят с другого конца ряда регистров. Горелка может быть установлена на каретку, которая

упрощает перемещение горелки через автоклав. Регистры расположены с такими интервалами, чтобы обеспечивать по существу равное давление по всей нижней части автоклава. Термин "по существу равное давление" означает, что давление в нижней части автоклавной камеры не различается более чем на 20%.

В процессе работы, по мере перемещения горелки вместе с кареткой к центру нижней части автоклавной камеры, фронт химической реакции, представляющей собой горение шин и/или других материалов, перемещается к центру. Это обеспечивает относительно постоянную скорость горения сжигаемых материалов в отличие от простого введения горелки с одного конца регистра.

Впускные/выпускные отверстия

Согласно первому варианту осуществления присутствует ряд отверстий, обеспечивающих впуск одного или более из кислорода, воздуха, воды и/или катализаторов, и выпуск продуктов, а также измерение и регулирование скорости потока, температуры и давления.

Согласно второму варианту осуществления используют множество впускных и выпускных отверстий для создания множества зон очистки твердых, жидких и парообразных веществ, образующих множество продуктов.

Впускные отверстия могут быть расположены в или вблизи нижней части автоклава таким образом, что можно вводить кислород/воздух, а также можно вводить воду/пар. Вода может быть также введена через впускное отверстие в или вблизи верхней части автоклава.

Клапан присоединяют к каждому впускному отверстию таким образом, чтобы регулировать количество материала, впускаемого в автоклав.

Одно или более выпускных отверстий располагают выше зоны деполимеризации таким образом, что газообразные продукты можно выпускать из автоклава, а затем собирать.

Блок десульфуризации

Согласно одному варианту осуществления блок десульфуризации присоединяют к отверстию таким образом, что на продукты могут воздействовать условия десульфуризации.

Десульфуризация представляет собой химический процесс удаления серы из материала, такого как поток продуктов от процесса термической деполимеризации, описанного в настоящем документе.

Когда поток продуктов образуется и выходит из автоклавной камеры, он существует в газовой фазе. При охлаждении можно индивидуально выделить один или более продуктов, которые представляют собой жидкости при комнатной температуре и атмосферном давлении, и один или более продуктов, которые представляют собой газы при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Согласно некоторым вариантам осуществления серу удаляют из жидких продуктов, выделяемых из потока газообразных продуктов. Согласно другим вариантам осуществления серу удаляют из газообразных продуктов, выделяемых из потока газообразных продуктов, или из потока газообразных продуктов.

Удаление серы из потока газообразных продуктов может оказаться проще, чем разделение потоков жидкостей и газов, и по этой причине может представлять собой преимущество присутствие блока десульфуризации в точке, где газообразные продукты начинают выходить из автоклавной камеры, т.е. до их охлаждения и разделения.

Условия десульфуризации для удаления серы из потока газа известны специалистам в данной области техники.

Примерные условия раскрыты, например, в патенте США № 7687047. Согласно этому патенту серосодержащие газы, в том числе H_2S и COS , вводят в контакт с сорбентом, содержащим твердый раствор замещения, охарактеризованный формулой $Mn_zZn_{(1-z)}Al_2O_4$. Другие слои сорбентов содержат оксид алюминия и/или оксид цинка.

Если цель представляет собой одновременное удаление COS , SO_2 и H_2S , то в процессе десульфуризации, как правило, поток газа, который содержит одно или более из указанных соединений серы, вводят в контакт с сорбентом в сорбционной зоне, чтобы получить поток газообразных продуктов и загруженный серой сорбент. Указанные сорбенты обычно содержат цинк (Zn), а также могут содержать промотирующий металл, такой как марганец, и носитель, такой как оксид алюминия. После насыщения серой сорбент может быть регенерирован посредством введения в контакт по меньшей мере части загруженного серой сорбента с потоком регенерирующего газа в регенерационной зоне для получения регенерированного сорбента и потока отходящего газа. По меньшей мере часть регенерированного сорбента можно затем возвращать в сорбционную зону. Если при регенерации сорбента образуется SO_2 , газ можно содержать в соответствующем резервуаре для хранения или восстанавливать с получением элементарной серы.

В качестве дополнения или альтернативы удалению серы, согласно одному варианту осуществления блок дегалогенирования используют для удаления хлора или другие галогенов из потока газа. Восстановительное дегалогенирование с применением гетерогенного катализа и электролитических методов способно дегалогенировать хлорированные примеси в газовой фазе с одновременным предотвращением образования следовых примесей, таких как диоксины, благодаря отсутствию кислорода. Вследствие электроотрицательной природы галогенных заместителей высокохлорированные алифатические соединения проявляют термодинамическую склонность к восстановительному дегалогенированию электронодонор-

ными веществами, такими как элементарный водород (например, в реакции газа с водородом в присутствии платинового, палладиевого или родиевого катализатора, необязательно находящегося на носителе, представляющем собой углерод, оксид алюминия, цеолит, диоксид кремния, диоксид титана или диоксид циркония). Хлор может также реагировать с переходными металлами, образуя ковалентные связи.

Циклонный сепаратор/удаление твердых частиц

Согласно одному варианту осуществления циклонный сепаратор используют для удаления твердых частиц, присутствующих в паре. Если используют блок десульфуризации, циклонный сепаратор может быть присоединен до или после блока десульфуризации, хотя его предпочтительно присоединять до блока десульфуризации, чтобы сократить до минимума загрязнение блока десульфуризации твердыми частицами.

При упоминании в настоящем документе циклонное разделение представляет собой способ удаления твердых частиц из потока газообразных продуктов без применения фильтров за счет вихревого разделения. Применяют газовый циклон, в котором эффекты вращения и силу тяжести используют для отделения твердых частиц от газов. Этот способ может быть также использован для отделения мелких капель жидкости от газообразного потока.

Высокоскоростной вращающийся воздушный поток создают внутри цилиндрического или конического контейнера, называемого циклоном. Поток воздуха движется по спирали, начиная от верха (широкого конца) циклона и заканчивая нижним (узким) концом перед выходом из циклона в прямом потоке через центр циклона и из верха.

Относительно крупные и плотные частицы во вращающемся потоке имеют чрезмерно высокую инерцию, чтобы следовать имеющей малый радиус кривой потока. При столкновении с наружной стенкой они падают на нижнюю часть циклона, откуда они могут быть удалены. В конической системе, когда вращающийся поток перемещается к узкому концу циклона, радиус вращения потока уменьшается, и, таким образом, размер отделяемых частиц уменьшается. Геометрия циклона вместе со скоростью потока определяет уровень разделения циклона, то есть размер частиц, для которых эффективность удаления из потока составляет 50%. Частицы, размер которых превышает уровень разделения, будут удалены с большей эффективностью, а мелкие частицы будут удалены с меньшей эффективностью.

В альтернативной конструкции циклона используют вторичный воздушный поток внутри циклона, чтобы предотвратить столкновение собранных частиц со стенками и защитить стенки от истирания. Первичный воздушный поток, содержащий твердые частицы, поступает с нижней части циклона и приобретает спиральное вращение посредством стационарных лопаток вращающего устройства. Вторичный воздушный поток поступает сверху циклона и перемещается вниз к нижней части, улавливая твердые частицы из первичного воздуха. Вторичный воздушный поток также допускает необязательную горизонтальную установку коллектора, потому что он направляет твердые частицы в область сбора и не полагаются исключительно на силу тяжести для осуществления этой функции.

Специалистам в области техники нефтепереработки известно применение циклонного разделения, поскольку аналогичные сепараторы применяют в нефтеперерабатывающей промышленности для отделения частиц катализатора от смеси газообразных продуктов.

Разделение продуктов/охлаждающий блок

Хотя продукты, выходящие из автоклава, находятся в газовой фазе, при комнатной температуре некоторые продукты являются жидкими, а другие являются газообразными. Устройство дополнительно содержит блок разделения продуктов, где в единственном или множественном числе присутствуют теплообменники, охлаждающие колонны, дистилляционные колонны, холодильники, завесы жидкости, через которые могут проходить потоки газов, и другие устройства для охлаждения газа и разделения смеси продуктов на один или более жидких продуктов и один или более газообразных продуктов.

Согласно некоторым вариантам осуществления предпринимают меры по максимально возможному сбору потока продуктов, который является жидким при комнатной температуре и атмосферном давлении, и согласно другим вариантам осуществления предпринимают меры по отделению одного или более жидких продуктов друг от друга.

Согласно некоторым вариантам осуществления предпринимают меры по максимально возможному сбору продуктов, которые являются газообразными при комнатной температуре и атмосферном давлении, в единый поток продуктов, согласно другим вариантам осуществления предпринимают меры по отделению одного или более газообразных продуктов друг от друга.

Как правило, углеводородные продукты, содержащие в цепи пять или более атомов углерода (т.е. углеводороды C_{5+}), являются жидкими при комнатной температуре. Газообразные продукты, как правило, содержат одно или более из монооксида углерода, диоксида углерода, газообразного водорода, сероводорода, диоксида серы, метана, этана, этилена, пропана, пропилена, бутана и бутиленов. Углеводородные продукты, содержащие в цепи от двух до четырех атомов углерода (т.е. углеводороды C_{2-4}), могут быть отделены от других газообразных продуктов, например, с применением колонны дегметанизации. Продукты, содержащие три или четыре атома углерода, могут быть отделены от продуктов, содержащих два атома углерода, например, с применением колонны дегтанизации. В качестве альтернативы газообразные продукты, которые обычно имеют относительно высокое значение теплотворной спо-

способности, выраженное в британских тепловых единицах (BTU), можно сжигать и использовать для производства тепловой энергии или электроэнергии, если это желательно.

Поток газообразных продуктов может сначала проходить через один или более теплообменников, таких как конденсатор, для снижения температуры потока газа и получения первого потока жидких продуктов и второго потока газов, который состоит из компонентов, не сжижающихся на первой стадии охлаждения.

Этот поток жидких продуктов можно перекачивать в точку ниже по потоку, в которой газ сначала охлаждают и используют для создания завесы из охлажденной жидкости, которая может затем вступать в контакт со вторым потоком газа. Таким путем охлаждают второй поток газа и получают второй поток жидких продуктов, который содержит первоначально собранные жидкости, а также жидкости, полученные посредством охлаждения второго потока газа. Данный процесс можно повторять, если это желательно.

Как правило, продукты, отделенные в первую очередь от потока газообразных продуктов, представляют собой вещества, имеющие наибольшие молекулярные массы, а продукты, отделенные в последнюю очередь от потока газообразных продуктов, представляют собой вещества, имеющие наименьшие молекулярные массы

Количества жидких продуктов и газообразных продуктов изменяются в зависимости от природы исходного материала и условий реакции. Однако полное содержание жидких продуктов (т.е. "содержание масла") в шинном каучуке, который подвергают термической деполимеризации с применением устройства и технологий, описанных в настоящем документе, как правило, составляет от приблизительно 31 до приблизительно 41% по отношению к массе шин. Содержание метана обычно составляет приблизительно 25%.

Примерное распределение продуктов представлено на фиг. 1. Существуют значительная фракция продуктов, содержащих приблизительно от 6 до 9 атомов углерода (т.е. фракция C_{6-9}), значительная фракция продуктов, содержащих от 14 и 17 атомов углерода (т.е. фракция C_{14-17}), и наименьшая фракция C_{24+} . Согласно полученной информации и мнению авторов при этом конкретном распределении продуктов подвергнутые деполимеризации полимеры в шинах были получены из мономеров, имеющих цепи указанной длины, что объясняет низкое содержание материала фракции C_{10-13} . Продукты легче C_5 присутствуют в газовой фазе и не были подвергнуты анализу.

При работе в других условиях температуры и давления, например при более высоких температурах и/или давлениях, чем те, которые были использованы для получения данного конкретного потока продуктов, олефины в этом начальном потоке продуктов могут далее реагировать, образуя олефиновые димеры/тримеры/олигомеры, могут принимать участие в реакциях Дильса-Альдера с бутадиеном или другими диенами, образуя циклоалифатические соединения, могут быть гидрированы с образованием алифатических соединений, могут претерпевать реакции ароматизации с образованием ароматических соединений и т.д.

Поскольку температуры кипения фракции C_{6-9} , фракции C_{14-17} и фракции C_{24+} имеют такие различия, специалисты в данной области техники способны охлаждать смесь продуктов и разделять фракции указанных типов.

В целях управления расходами может иметь преимущество использование теплообменников и завес жидкого продукта в качестве по меньшей мере части блока выделения продуктов.

Вакуумный насос/аспирационный блок

Термическую деполимеризацию осуществляют в вакууме, который обычно составляет от приблизительно -0,8 до приблизительно -200 мбар, более конкретно от приблизительно -6 до приблизительно -10 мбар. Для достижения этого вакуума вакуумный насос или аспирационный блок присоединяют на конце или вблизи конца блока разделения продуктов. Согласно некоторым вариантам осуществления давление можно увеличивать вплоть до приблизительно -8 мбар, в частности, при получении газообразных продуктов.

Газообразные продукты можно выделять или, если это желательно, сжигать. Если продукты подлежат сжиганию, устройство может содержать горелку (факел) или генератор после вакуумного насоса или аспирационного блока. Горелка может быть использована для производства тепла за счет сжигания газа, а генератор может быть использован для производства электроэнергии за счет сжигания газа.

Охлаждение автоклавной камеры

Может оказаться желательным охлаждение автоклава между партиями. В процессе работы воду обычно вводят в автоклав через клапан, присоединенный к впускному отверстию в или вблизи нижней части автоклава. В качестве дополнения или в качестве альтернативы в ходе операции охлаждения воду можно также вводить через клапан, присоединенный к впускному отверстию в или вблизи верхней части автоклава. Это может значительно ускорять процесс охлаждения, что позволяет перерабатывать следующую партию быстрее, чем при отсутствии введения воды через верхнюю часть автоклавной камеры.

Контроль температуры

Существуют разнообразные средства контроля температуры внутри реактора, например внутри автоклавной камеры. Примеры представляют собой температурные датчики, термопары, термометры и/или

термостаты. Термометры могут оказаться предпочтительными в тех зонах, где продукты термической деполимеризации выходят из автоклавной камеры (т.е. выше зоны деполимеризации), поскольку здесь температура обычно составляет от приблизительно 100 до приблизительно 280°C, такая температура может быть измерена с помощью термометра. Однако вблизи нижней части реактора, где температура превышает приблизительно 900°C, и в самой зоне деполимеризации, где температура составляет от 250 до 550°C, термопара может представлять собой предпочтительное средство для измерения температуры. В одном варианте осуществления устройство контроля температуры расположено на уровне от приблизительно 30 до приблизительно 70% расстояния между верхней и нижней частью автоклавной камеры.

Верх автоклавной камеры

Верх автоклава можно открывать, чтобы загружать в автоклав шины и/или другие материалы, подлежащие термическому разложению. Это можно осуществлять, присоединяя верхнюю часть к остальной части автоклава и используя двустворчатый колпак, шарнир, винтовой верх, ряд фланцев и т.п.

Верх автоклавной камеры может быть оборудован одним или более впускными отверстиями и клапанами, присоединенными к отверстиям, которые пропускают поток воды в автоклав. В качестве альтернативы одно или более впускных отверстий и клапанов могут находиться ниже фактической верхней части автоклавной камеры, но в верхней трети автоклава, таким образом, что клапаны/отверстия не должны обязательно отсоединяться, когда открывают верхнюю часть, удаляют несгоревшие материалы и загружают следующую партию материалов, подлежащих деполимеризации.

Удаление твердого материала из автоклава

Между партиями оказывается желательным удаление остаточного материала из автоклава. В случае шин остаточный материал может содержать технический углерод и сталь из стальных брекерров в шинах. Существуют несколько способов удаления остаточного материала из автоклава. В одном примерном способе устанавливают шарнир в нижней части автоклава и открывают шарнирную нижнюю часть после термической деполимеризации материала для удаления материала из автоклава.

В другом способе устанавливают шарнир с горизонтальной осью, проходящей по средней линии автоклава, и мотор для вращения автоклава. После снятия верхней части автоклав можно поворачивать вокруг горизонтальной оси шарнира. Тогда материалы, собранные в нижней части автоклава, выпадают через верхнюю часть автоклава. Автоклав можно затем повернуть обратно в вертикальное положение, и любые трубы, клапаны или другие соединения, которые были отсоединены для поворота автоклава, могут быть восстановлены.

Материалы, подвергаемые термическому разложению

Согласно одному варианту осуществления шины представляют собой материал, который подвергают термическому разложению. Шины могут поступать от производителя шин (как производственные отходы) и/или с полигона (как отработанные отходы). Согласно некоторым аспектам данного варианта осуществления шинные отходы содержат невулканизированный каучук.

Когда шины поступают от производителя шин, мономеры, образующиеся в результате термической деполимеризации, могут быть возвращены производителю, равно как и стальные брекерры от металлокордных шин. Когда шины поступают с полигона, смеси продуктов могут быть использованы для получения одного или более продуктов, имеющих более высокую стоимость и меньший объем, чем шины. Когда используют блок десульфуризации, продукты будут иметь низкое содержание серы, и количество серы, выпускаемое в окружающую среду, будет значительно меньше, чем в случае простого сжигания шин.

Согласно некоторым вариантам осуществления шины целиком загружают в автоклавную камеру, согласно другим вариантам осуществления шины разрезают на две или большее число частей, которые загружают в автоклавную камеру.

Когда шины укладывают внутри автоклавной камеры, остается значительный объем пустого пространства, который может быть заполнен, например, другими материалами, подлежащими деполимеризации. Все же должен оставаться разумный объем пустого пространства, чтобы сохранить возможность теплопереноса от нижней части автоклавной камеры в зону деполимеризации. В идеальном случае величина пустого пространства, которое может быть заполнено, составляет менее чем 75 об.%, более конкретно менее чем приблизительно 50 об.%, и еще более конкретно менее чем приблизительно 25 об.%.

В качестве дополнения или альтернативы, помимо шин, разложению могут быть подвергнуты и другие материалы, в том числе отходы из смесителя Бенбери, медицинские отходы, древесные отходы, масляные отходы, растительные отходы, отходы животного происхождения, бытовые отходы, рыбные отходы, компьютерные отходы, печатные монтажные платы, автомобильный "хлам" и асфальтовый наполнитель.

Продукты, получаемые в результате термического разложения указанных материалов, будут отличаться от продуктов, получаемых из шин, и рабочие температуры могут также различаться в зависимости от соответствующих температур, при которых полимеры претерпевают термическую деполимеризацию.

Способ термического разложения

В способе, описанном в настоящем документе, открывают верхнюю часть автоклавной камеры и загружают шины и/или другие материалы, подлежащие термической деполимеризации. Как правило, ши-

ны укладывают друг на друга от нижней части до верхней части автоклава. Таким образом, когда шины вблизи нижней части сгорают, производя тепловую энергию для реакции деполимеризации, шины, уложенные выше сгорающих шин, могут падать вниз, обеспечивая тем самым свежий исходный материал для сжигания и непрерывный источник тепла для реакции деполимеризации.

Согласно некоторым вариантам осуществления термическую деполимеризацию осуществляют в вакууме, поскольку газы могли бы взорваться в случае контакта с воздухом при высоких температурах и поскольку термическая деполимеризация следует принципу Ле Шателье, по которому вакуум является предпочтительным для превращения полимерной молекулы во множество мономерных молекул, в то время как давление является предпочтительным для превращения множества мономерных молекул в полимерную молекулу. Как правило, чтобы обеспечить удаление воздуха и любых летучих газов, направляют атмосферу азота или диоксида углерода, например, через впускное отверстие, а затем создают вакуум, используя вакуумный насос или другие устройства, описанные в настоящем документе для создания вакуума. Газы и другие летучие вещества, которые выходят из автоклава, можно улавливать под давлением, выпускать в атмосферу или сжигать в зависимости от способа, расходов и ценности.

Использование азота, диоксида углерода или других инертных газов является необязательным, и создание вакуума также является необязательным. Как правило, давление, при котором осуществляют термическую деполимеризацию, составляет от приблизительно -0,8 до приблизительно -200 мбар, более конкретно от приблизительно -6 до приблизительно -10 мбар. Система является полностью герметичной, не допускается выход никаких ядовитых или имеющих запах паров.

Когда удаляют воздух и летучие газы и может быть установлен вакуум, тепло подводят к нижней части реактора, нагревая нижний слой шин и/или других материалов, подлежащих термическому разложению, до температуры, составляющей приблизительно от 900 до 1300°C. Это можно осуществлять, используя любые подходящие средства, например используя индукционный нагреватель, нагревая упорный материал, применяя горелки и т.д.

Один особенно эффективный способ подачи этого тепла представляет собой установку ряда регистров в или вблизи нижней части автоклавной камеры. Сжигающий агент, такой как воздух или кислород, может быть введен с одного конца ряда регистров, а пламя из горелки может быть введено с другого конца ряда регистров. Горелка может быть установлена на каретку, которая упрощает перемещение горелки через автоклав. Регистры расположены с такими интервалами, чтобы обеспечивать по существу равное давление по всей нижней части автоклава. Термин "по существу равное давление" означает, что давление на нижней части автоклавной камеры не различается более чем на 20%.

При достижении заданной температуры шин их сжигают и производят тепло. Поддерживают постоянный поток воздуха или кислорода, который вводят через впускное отверстие в или вблизи нижней части реактора. Поскольку кислород присутствует в низкой концентрации и расходуется на тление шин, его введение не приводит к значительному повышению давления.

При достижении желательной температуры поток тепла движется вверх и вызывает термическую деполимеризацию шин и/или других материалов. Желательный температурный диапазон для термической деполимеризации каучука, присутствующего в шинах, составляет приблизительно от 100 до 280°C, хотя у верхнего предела данного температурного диапазона обычно образуются продукты, имеющие относительно низкие молекулярные массы, а у нижнего предела данного температурного диапазона обычно образуются продукты, имеющие более высокие молекулярные массы.

Воду также вводят, как правило, через впускное отверстие в или вблизи нижней части реактора. Вода позволяет в некоторой степени регулировать температуру реакции. Не желая ограничиваться конкретной теорией, авторы также считают, что когда шины подвергают термической деполимеризации, железо, присутствующее в стальных брекерах, реагирует с монооксидом углерода, образующимся в результате неполного сжигания (т.е. при использовании менее чем стехиометрического количества кислорода), и вводимой водой, образуя водород, в процессе, аналогичном процессу "пар-чугун". Получаемый таким путем водород может разрушать дисульфидные и сероуглеродные связи, присутствующие в вулканизированном каучуке, используемом в шинах, и производить сероводород и другие серосодержащие продукты (в том числе COS, но не ограничиваясь им).

Способ, описанный в настоящем документе, является уникальным в том, что он позволяет осуществлять в некоторой степени регулирование распределения продуктов. Например, если оказывается желательным получение метана в качестве основного продукта, реакция деполимеризации может быть проведена при относительно большей температуре, а если оказывается желательным выделение большего количества мономеров, реакция деполимеризации может быть проведена при относительно меньшей температуре.

Независимо от температуры, при которой происходит реакция деполимеризации, температура обычно повышается, когда реакция приближается к завершению.

Контроль температуры в автоклаве осуществляют в течение стадии термической деполимеризации. Контроль температуры можно осуществлять во множестве точек внутри автоклавной камеры. Например, можно осуществлять контроль температуры сжигания/тления шин и/или других материалов в или вблизи нижней части реактора, чтобы обеспечивать поддержание температуры в диапазоне от 800 до 1300°C,

более конкретно от 900 до 1300°C. Контроль температуры в зоне деполимеризации можно осуществлять, чтобы обеспечивать поддержание температуры в диапазоне, составляющем приблизительно от 150 до 550°C, более конкретно приблизительно от 250 до 550°C или приблизительно от 150 до 450°C, и/или контроль температуры продуктов, выходящих из автоклавной камеры, можно осуществлять, чтобы обеспечивать поддержание температуры в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 280°C.

Когда температуры оказываются в соответствующих диапазонах, газообразные продукты выпускают из одного или более отверстий. После этого газообразные продукты можно направлять в циклон для удаления твердых частиц, на стадию десульфуризации для удаления сероводорода и другие серосодержащих продуктов и в процесс охлаждения, позволяющий разделять продукты, которые являются жидкими при комнатной температуре, и продукты, которые являются газообразными при комнатной температуре. Газообразные продукты можно собирать и хранить, сжигать или использовать для производства электроэнергии.

Процесс охлаждения можно регулировать желательным способом, объединяя все газы и все жидкие продукты или выделяя индивидуально одну или более жидких фракций и/или одну или более газовых фракций.

В процессе реакции расходуются шины и/или другие материалы, находящиеся в или вблизи нижней части автоклавной камеры, и под действием силы тяжести материалы, находящиеся над израсходованными материалами, затем опускаются в автоклавной камере до тех пор, пока не происходит их деполимеризация.

После завершения реакции, о чем можно судить, например, по изменениям температуры в различных зонах, реакция может быть остановлена, например, посредством введения воды через клапан в или вблизи верхней части автоклавной камеры.

Когда автоклавную камеру охлаждают в достаточной степени, можно сливать воду и удалять твердые материалы из автоклавной камеры.

Согласно одному варианту осуществления при этом открывают шарнирную нижнюю часть автоклавной камеры, чтобы выпустить материалы. Согласно другому варианту осуществления для этого снимают верхнюю часть, отсоединяют выпускное отверстие и поворачивают автоклав относительно шарнира, имеющего горизонтальную ось, проходящую точно или приблизительно по средней линии автоклава. После этого материалы падают сверху автоклавной камеры, и автоклавную камеру можно затем возвращать в ее исходное вертикальное положение.

Продукты термического разложения шин

Продукты, получаемые в результате термического разложения шин, обычно содержат технический углерод, соединения серы, сталь (из стальных брекеров), жидкую, в основном олефиновую фракцию, аналогичную по свойствам дизельному топливу № 2, газообразный метан, фракцию C₂₋₄ и один или более дополнительных газов, таких как диоксид углерода, монооксид углерода, диоксид серы и водород. Как обсуждается выше, согласно некоторым вариантам осуществления один или более олефинов из олефиновой фракции можно вводить в последующие реакции, получая димеры, тримеры и олигомеры, циклоалифатические, алифатические и/или ароматические соединения. Удаление из автоклавной камеры твердых продуктов, пока они еще остаются влажными, может упрощать выделение технического углерода.

Примеры

Настоящее изобретение становится более понятным при рассмотрении следующего неограниченного примера.

На фиг. 2 представлена схематическая иллюстрация одного варианта осуществления автоклавной камеры, описанной в настоящем документе. В автоклавной камере (10) присутствуют верхняя часть (20), нижняя часть (30), шарнир (40) на верхней части и/или нижней части, что позволяет пользователю загружать материал, подлежащий термической деполимеризации, и/или удалять неорганический материал и другие материалы, которые остаются после процесса термической деполимеризации, температурные датчики (50) вблизи верхней части, вблизи нижней части и между верхней частью и нижней частью автоклавной камеры, каретка (60) для установки горелки (70), два впускных отверстия (80) в нижней части автоклавной камеры, одно впускное отверстие (80) у верха автоклавной камеры и выпускное отверстие (90) между верхней частью и нижней частью автоклавной камеры. Параллельно нижней части на одной линии выше горелки находится регистр (100). Материал, подвергаемый термической деполимеризации, помещают на регистр.

Во время использования материал, подвергаемый термической деполимеризации, загружают в автоклавную камеру (10), в идеальном случае посредством открывания шарнира (40) на нижней части автоклавной камеры (10), причем шарнир (40) закрывают после загрузки материала. Кислород или воздух вводят через одно из донных впускных отверстий (80), а горелку (70) вводят посредством каретки (60). Кислород/воздух проходит через регистр (100), который обеспечивает по существу равномерное нагревание за счет перемещения горелки (70) и кислорода по нижней части реактора (20) и по регистру (100).

Кислород/воздух вводят в количестве, которое является недостаточным, чтобы обеспечивать быстрое сгорание сжигаемого материала. Вместо этого происходит частичное сгорание или тление нижнего слоя сжигаемого материала (такого как шины). Контроль температуры в или вблизи нижней части (30)

автоклава (10) осуществляют, используя температурный датчик (50), таким образом, чтобы поддерживать температуру, составляющую приблизительно от 482,222°C (900°F) до 704,4444°C (1300°F). Воду вводят в автоклав (10) через второй впускное отверстие (80) в или вблизи нижней части автоклава (20). Вода может реагировать с железом, образуя водород и оксид железа, например, когда материал, подвергаемый термической деполимеризации, представляет собой шины и шины содержат стальные брекеры.

Когда происходит термическая деполимеризация, температуру в центре автоклавной камеры повышают до желательного диапазона, о чем свидетельствует второй температурный датчик (50), и получают продукт термической деполимеризации. Этот материал выпускают из автоклава (10) через выпускное отверстие (90).

Температура в или вблизи верхней части реактора (20) может быть измерена с помощью третьего температурного датчика (50).

Когда реакция завершается, автоклав можно охлаждать посредством введения большего количества воды через впускное отверстие (80) в или вблизи нижней части реактора и необязательно через впускное отверстие (80) в или вблизи верхней части реактора (20). Неорганические материалы и другие материалы, которые не расходятся в реакции деполимеризации, можно удалять, например, открывая шарнир (40) вблизи нижней части реактора.

На фиг. 3 представлена схематическая иллюстрация другого варианта осуществления автоклавной камеры, описанной в настоящем документе. Согласно этому варианту осуществления, как и в предшествующем варианте осуществления, в автоклавной камере (10) присутствуют верхняя часть (20) и нижняя часть (30), температурные датчики (50), каретка (60) для горелки (не проиллюстрирована), впускные отверстия (80) в нижней части (30) и верхней части (20) автоклава (10), выпускное отверстие (90) и регистр (100). Однако помимо шарнира (40) в или вблизи верхней части (20) автоклава (10) здесь присутствуют шарниры (40) в середине или у середины автоклавной камеры (10), которые обеспечивают вращение автоклава (10). В процессе работы автоклав используют по существу таким же образом, как в варианте осуществления, представленном на фиг. 2. Однако когда завершается стадия термической деполимеризации, остатки могут быть удалены посредством открывания верхней части автоклава (20) и поворота автоклава (10) с помощью шарниров в середине или у середины автоклава (40).

На фиг. 4 представлено изображение в разрезе автоклавной камеры, описанной в настоящем документе. Как и на других изображениях, в автоклаве (10) присутствуют верхняя часть (20) и нижняя часть (30), шарнир в или вблизи верхней части (40), впускные отверстия (80) в нижней части и верхней части автоклава, а также температурные датчики (50) в или вблизи верхней части и нижней части и между верхней и нижней частью автоклава. Горелка (70) частично вставлена в каретку (60). Стенки автоклава (10) представлены как заполненные огнеупорным материалом (110).

На фиг. 5 представлена схематическая иллюстрация одного варианта осуществления устройства для сбора продуктов, выходящих из автоклавной камеры. Автоклавную камеру (10) присоединяют к выпускному отверстию (90) и продукты необязательно пропускают через циклонную камеру (120) для удаления твердых частиц и/или через десульфуризационную камеру для десульфуризации материалов, которые все еще находятся в газовой фазе. После необязательной десульфуризации материал пропускают через один или более охлаждающих/конденсационных блоков (140) и сжиженный материал собирают в один или более сборных резервуаров (150). Реакцию деполимеризации осуществляют в вакууме, причем вакуум создают с помощью вакуумного насоса (160). Вакуумный насос (160) косвенно присоединяют к автоклаву (10) через промежуточную циклонную камеру, охлаждающие/конденсационные блоки (140), необязательную десульфуризационную камеру (130), необязательный циклон (120) и выпускное отверстие (10). Газообразный материал пропускают через охлаждающие/конденсационные блоки (140) и через вакуумный насос (160), после чего необязательно сжигают, используя факел (170).

Согласно другим вариантам осуществления, которые не проиллюстрированы, можно пропускать газообразные материалы через колонну деметанизации и собирать продукты C₂₋₄ под давлением. Если это желательно, C₁ и низшие продукты (метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород и т.д.) можно закачивать в баллоны под давлением для последующего использования в качестве альтернативы сжиганию. Непосредственный выпуск указанных газов в атмосферу является нежелательным.

Выше процитированы различные публикации, описания которых во всей своей полноте включены в настоящий документ посредством ссылки для всех целей.

Не предусмотрено ограничение объема настоящего изобретения конкретными вариантами осуществления, представленными в данном документе. По существу, разнообразные модификации настоящего изобретения, помимо описанных выше, становятся очевидными для специалистов в данной области техники из приведенного выше описания и сопровождающих фигур. Предусмотрено включение таких модификаций в объем прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Автоклавная камера для термического разложения шин и/или других отходов, содержащая:
 - a) верхняя часть;
 - b) нижняя часть;
 - c) нагреватель в или вблизи нижней части автоклавной камеры, выполненный с возможностью нагрева нижней части до температуры, составляющей приблизительно от 900 до 1300°C;
 - d) два или более выпускных отверстия расположенных в или вблизи нижней части автоклавной камеры;
 - e) одно или более выпускных отверстий, расположенных в или вблизи верхней части автоклавной камеры;
 - f) устройства контроля температуры в или вблизи верхней части и нижней части автоклавной камеры;
 - g) устройство контроля температуры, расположенное на уровне от приблизительно 30 до приблизительно 70% расстояния между верхней и нижней частью автоклавной камеры; и
 - h) вакуумный трубопровод или аспиратор, расположенный в верхней трети автоклавной камеры.
2. Автоклавная камера по п.1, в которой нагреватель представляет собой горелку, установленную на каретку, причем каретка выполнена с возможностью перемещения горелки по нижней части автоклавной камеры.
3. Автоклавная камера по п.1, в которой нижняя часть автоклавной камеры содержит множество регистров, причем регистры расположены с такими интервалами, чтобы обеспечивать по существу равное давление по всей нижней части автоклава, где "по существу равное давление" означает, что давление на нижней части автоклавной камеры не различается более чем на 20%.
4. Автоклавная камера по п.1, в которой одно или более выпускных отверстий выполнены с возможностью приема потока воды, вводимой в автоклавную камеру.
5. Автоклавная камера по п.1, дополнительно содержащая одно или более выпускных отверстий в или вблизи верхней части автоклавной камеры, причем выпускные отверстия выполнены с возможностью приема потока воды, вводимой в автоклавную камеру.
6. Автоклавная камера по п.1, в которой одно или более выпускных отверстий выполнены с возможностью приема потока воздуха или кислорода, вводимого в автоклавную камеру.
7. Автоклавная камера по п.1, в которой нижняя часть является шарнирной и в открытом состоянии допускает удаление материала из автоклавной камеры.
8. Автоклавная камера по п.1, в которой верхняя часть является шарнирной и в открытом состоянии допускает введение материала в автоклавную камеру или его удаление из нее.
9. Автоклавная камера по п.8, дополнительно содержащая шарнир, имеющий горизонтальную ось и выполненный с возможностью обеспечения вращения автоклавной камеры и удаления материала из автоклавной камеры, когда крышку открывают и автоклавную камеру поворачивают таким образом, что верхняя часть автоклавной камеры находится ниже, чем нижняя часть автоклавной камеры.
10. Автоклавная камера по п.1, дополнительно содержащая блок десульфуризации, присоединенный к одному из выпускных отверстий.
11. Автоклавная камера по п.1, дополнительно содержащая циклонный блок, присоединенный к одному из выпускных отверстий, причем циклонный блок выполнен с возможностью удаления твердых частиц из потока газообразных продуктов, выходящего через выпускное отверстие.
12. Автоклавная камера по п.1, дополнительно содержащая охлаждающий или конденсационный блок, присоединенный к одному из выпускных отверстий, причем охлаждающий или конденсационный блок выполнен с возможностью приема и охлаждения потока продукта, находящегося в газовой фазе при температуре, при которой он поступает в охлаждающий или конденсационный блок, и после охлаждения по меньшей мере часть потока продукта находится в жидкой фазе.
13. Автоклавная камера по п.1, дополнительно содержащая вакуумный трубопровод или аспиратор.
14. Автоклавная камера по п.12, дополнительно содержащая вакуумный трубопровод или аспиратор, причем вакуумный трубопровод или аспиратор присоединен к охлаждающему или конденсационному блоку.
15. Способ термического разложения шин и/или других материалов, в котором:
 - a) загружают шины и/или другие материалы в автоклавную камеру по п.1;
 - b) удаляют летучие вещества и воздух из автоклавной камеры таким образом, что в автоклавной камере присутствует вакуум, составляющий приблизительно от -0,8 до -200 мбар;
 - c) нагревают часть шин и/или других материалов в или вблизи нижней части автоклавной камеры до температуры, составляющей приблизительно от 900 до 1300°C; и
 - d) термически деполимеризуют шины и/или другие материалы с образованием потока продукта, который выходит из автоклавной камеры через выпускное отверстие, причем поток продуктов находится в газовой фазе при выходе из автоклавной камеры,

при этом в зоне, где продукты выходят из автоклавной камеры, поддерживают температуру, составляющую приблизительно от 100 до 280°C.

16. Способ по п.15, в котором давление составляет приблизительно от -6 до -8 мбар.

17. Способ по п.15, в котором температуру поддерживают посредством введения воды и/или воздуха или кислорода через два или более впускных отверстия.

18. Способ по п.15, в котором материал, подвергаемый термическому разложению, содержит металлокордные шины, чтобы осуществить реакцию воды со сталью в металлокордных шинах при температуре, составляющей приблизительно от 900 до 1300°C, с образованием водорода.

19. Способ по п.18, в котором шины содержат вулканизированный каучук, имеющий дисульфидные и/или сероуглеродные связи, чтобы осуществить разрушение водородом дисульфидных и/или сероуглеродных связей в вулканизированном каучуке.

20. Способ по п.15, в котором дополнительно вводят поток продуктов в условия десульфуризации.

21. Способ по п.15, в котором дополнительно вводят поток продуктов в циклон для удаления твердых частиц.

22. Способ по п.15, в котором поток продуктов содержит один или более продуктов, которые являются жидкими при комнатной температуре и атмосферном давлении, и один или более продуктов, которые являются газообразными при комнатной температуре и атмосферном давлении, причем дополнительно вводят поток продуктов в охлаждающий или конденсационный блок таким образом, чтобы конденсировать часть продуктов, которые являются жидкими при комнатной температуре и атмосферном давлении.

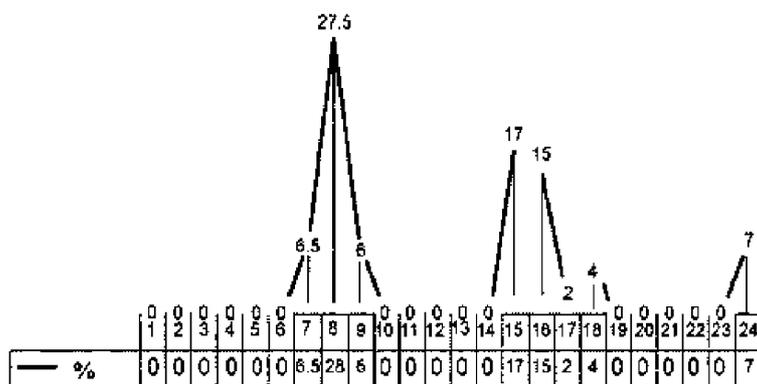
23. Способ по п.15, в котором шины и/или другие материалы, подвергаемые термическому разложению, претерпевают реакцию термической деполимеризации между теми частями реактора, где температура составляет от приблизительно 900 до приблизительно 1300°C и где температура составляет от приблизительно 100 до приблизительно 280°C.

24. Способ по п.23, в котором материал, подвергаемый термическому разложению, содержит шины, причем шины сжигают в или вблизи нижней части реактора, обеспечивая тепловую энергию для стадии термической деполимеризации.

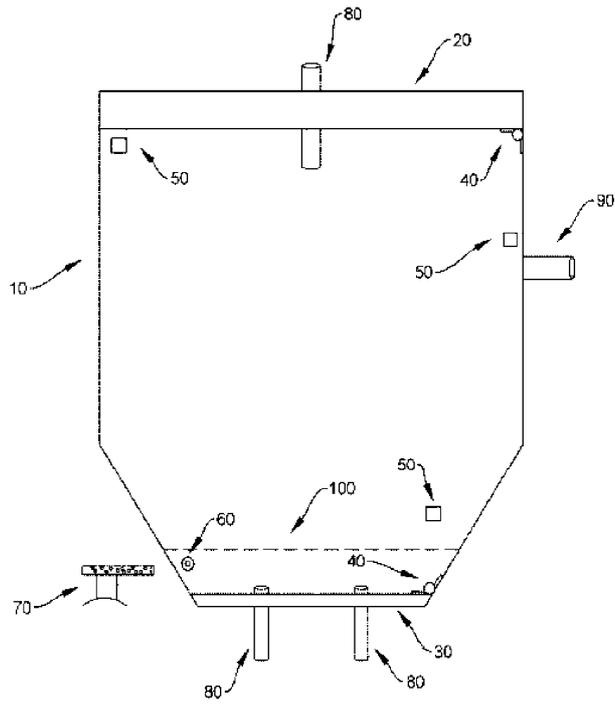
25. Способ по п.23, в котором состав продукта изменяется при изменении температуры потока от приблизительно 100 до приблизительно 280°C, причем при относительном повышении температуры в составе продукта увеличивается содержание веществ, имеющих относительно низкую молекулярную массу, а при относительном снижении температуры в составе продукта увеличивается содержание веществ, имеющих относительно высокую молекулярную массу.

26. Способ по п.25, в котором температуру стадии термической деполимеризации и, соответственно, состав продукта регулируют посредством изменения количества воды и/или воздуха или кислорода, вводимого через два или большее число впускных отверстий.

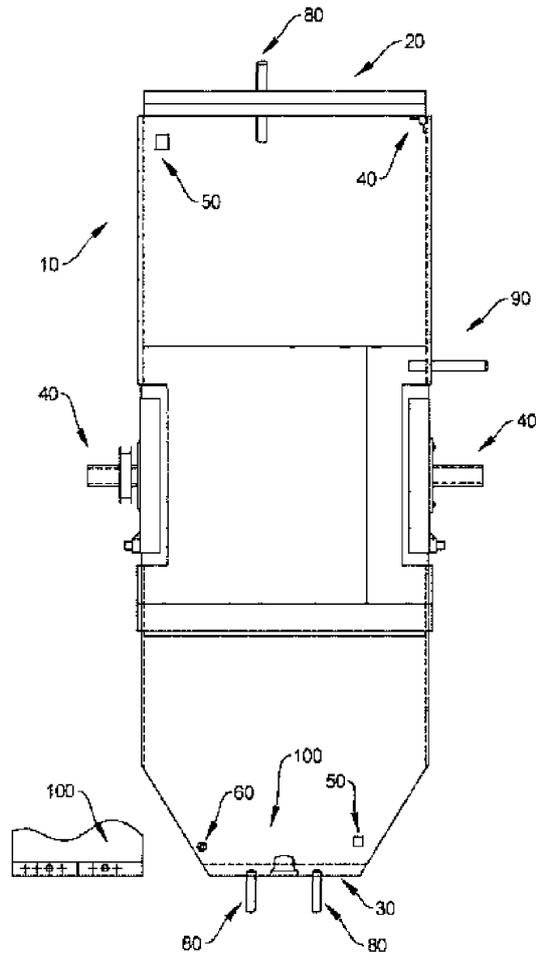
27. Способ по п.15, в котором после завершения стадии термической деполимеризации автоклавную камеру охлаждают посредством введения воды в автоклавную камеру через впускное отверстие в или вблизи верхней части автоклавной камеры и/или впускное отверстие в или вблизи нижней части автоклавной камеры.



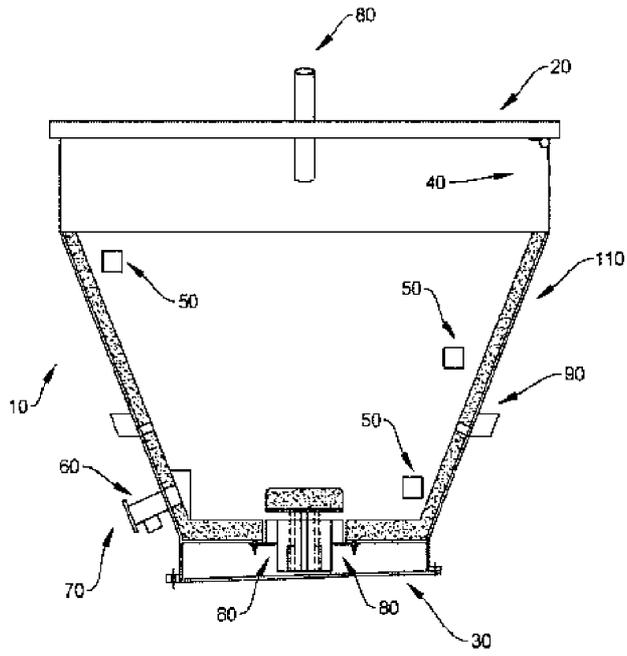
Фиг. 1



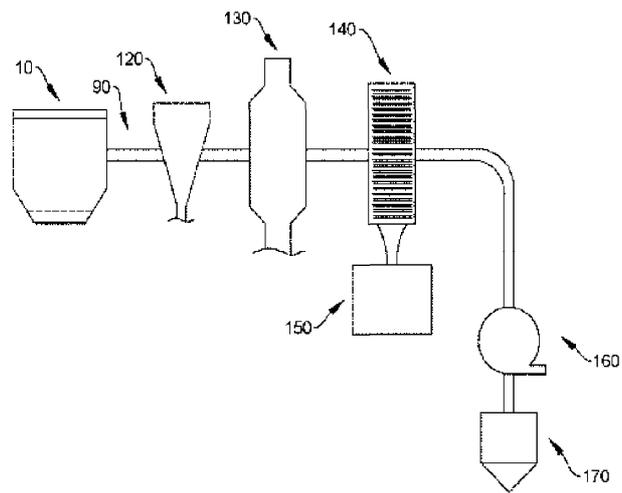
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5