

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045227**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.03

(51) Int. Cl. **C09C 1/56** (2006.01)
C09C 1/48 (2006.01)

(21) Номер заявки
202291209

(22) Дата подачи заявки
2020.10.23

(54) **ЭКОЛОГИЧНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ, ПОЛУЧЕННОЙ ОТ ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ ШИН**

(31) **102019000019595**

(32) **2019.10.23**

(33) **IT**

(43) **2022.07.26**

(86) **PCT/IT2020/050257**

(87) **WO 2021/079395 2021.04.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
Т.Е.К. С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
Катальдо Франко, Прьори Анджело (IT)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) J. PISKORZ ET AL.: "Recovery of Carbon Black from Scrap Rubber", ENERGY & FUELS, vol. 13, no. 3, 1 May 1999 (1999-05-01), pages 544-551, XP055717980, WASHINGTON, DC, US, ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef980054i, page 548, right-hand column, lines 3-23; tables 4-5, the whole document

US-A1-2004047779
US-A-4264568

MARTÍNEZ JUAN DANIEL ET AL.: "Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding", WASTE MANAGEMENT, vol. 85, 24 January 2019 (2019-01-24), pages 574-584, XP085607806, ISSN: 0956-053X, DOI: 10.1016/J.WASMAN.2019.01.016, 2.1 CBp production; page 575, right-hand column, 3.1 Post-heating treatment of CBp; page 577, left-hand column 2. Materials and methods; page 575, right-hand column; tables 1-3, the whole document

ASOKAN VIJAYSHANKAR ET AL.: "Characterization of carbon black modified by maleic acid", FRONTIERS OF MATERIALS SCIENCE, HIGHER EDUCATION PRESS, HEIDELBERG, vol. 7, no. 3, 16 August 2013 (2013-08-16), pages 302-307, XP035339164, ISSN: 2095-025X, DOI: 10.1007/S11706-013-0217-5 [retrieved on 2013-08-16] 2.1 Sample preparation and modification; page 303, the whole document

POH ET AL.: "Citric acid functionalized carbon materials for fuel cell applications", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 176, no. 1, 23 October 2007 (2007-10-23), pages 70-75, XP022397011, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.10.049, 2.1. CA Treatment of MWCNTs and XC72; page 71, left-hand column, the whole document

(57) Изобретение относится к способу очистки углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, посредством экстракции растворителем, отличающемуся низкой или нулевой токсичностью и воздействием на окружающую среду, предпочтительно, но не исключительно, полученной из исходных материалов из возобновляемых и неископаемых источников, например посредством термической обработки в инертной атмосфере или посредством термической обработки в инертной атмосфере с последующей экстракцией растворителем, для удаления остатков пиролизованного каучука, осажденного на поверхности углеродной сажи, полученной от пиролиза, и полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в них. Изобретение также относится к способу экстракции цинка из углеродной сажи, полученной от пиролиза, заранее очищенной посредством экстракции растворителем или посредством термической обработки, или посредством термической обработки с последующей экстракцией растворителем, с использованием карбоновых кислот природного происхождения, таких как лимонная кислота и винная кислота, полученных из полностью возобновляемых источников.

B1**045227****045227****B1**

Изобретение относится к экологичному способу очистки и регенерации углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин.

В частности, настоящее изобретение относится к способу очистки углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, посредством экстракции растворителем, отличающемся низкой или нулевой токсичностью и воздействием на окружающую среду, предпочтительно, но не исключительно, полученной из исходных материалов из возобновляемых и неископаемых источников, например, посредством термической обработки в инертной атмосфере или посредством термической обработки в инертной атмосфере с последующей экстракцией растворителем, для удаления остатков пиролизованного каучука, осажденного на поверхности углеродной сажи, полученной от пиролиза, и полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в них.

Настоящее изобретение также относится к способу экстракции цинка из углеродной сажи, полученной от пиролиза, заранее очищенной посредством экстракции растворителем или посредством термической обработки, или посредством термической обработки с последующей экстракцией растворителем, с использованием карбоновых кислот природного происхождения, таких как лимонная кислота и винная кислота, полученных из полностью возобновляемых источников.

Известно, что среди различных предложений относительно восстановления изношенных шин, пиролиз, видимо, является одним из наилучших решений, поскольку он позволяет осуществлять принципы безотходной экономики, то есть, восстановление и возвращение в повторное обращение извлеченных материалов без выбросов CO₂ в атмосферу [смотри J.D. Martinez et al, Sustainable Energy Reviews, vol. 23, pp. 179-213, (2013)]. На самом деле, пиролиз изношенных шин может сделать возможным повторное использование определенных фракций пиролизата в новых соединениях каучука [смотри F. Cataldo, (2006). Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, vol. 22, p. 147-164 и 243-252, (2006)], но кроме всего этого, он делает возможным восстановление и повторное использование пиролитической углеродной сажи (ниже сокращенно именуется "СВр") при получении новых соединений каучука, как для технических изделий, так и для новых шин [смотри F. Cataldo, Macromolecular Materials & Engineering, vol. 290, p. 463-467, (2005)]. Промышленное производство СВр уже осуществляется в различных странах ЕС, а также в странах не из Европейского союза, с ограниченным использованием СВр в качестве низкоармирующего "наполнителя" в каучуковой промышленности. На самом деле, производимые в настоящее время СВр имеют ряд недостатков, которые несколько ограничивают их потенциальное распространение. Прежде всего, поверхность производимой в настоящее время СВр покрыта и дезактивирована примерно 10-22 мас.% карбонизированного каучука, производимого при неполном пиролизе каучука шины, из которого он получается, идентифицируемого ниже в настоящем описании как "битуминозный остаток или фракция", при том отягочающем обстоятельстве, что эта фракция карбонизированного каучука содержит также полициклические ароматические углеводороды, идентифицируемые ниже в настоящем описании как "ПАН", некоторые из которых как известно являются потенциально канцерогенными [смотри F. Cataldo, Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures, vol. 28, p. 368-376, (2020)]. Необходимо также отметить, что общее содержание ПАН в соединениях каучука строго ограничивается директивами, такими как Regulation (EC) no. 1907/2006. Карбонизированный каучук, битуминозный остаток от пиролиза, осажденный на поверхности СВр, уменьшает ее удельную площадь поверхности (фундаментальный параметр армирующего воздействия углеродной сажи вообще и СВр в частности) и покрывает активные центры на поверхности СВр, которые, если они свободны, представляли бы области для взаимодействия каучук-углеродная сажа, который приводили бы к увеличению армирующего воздействия, при использовании СВр как "наполнителя" при получении новых соединений каучука [смотри F. Cataldo, Carbon, vol. 40, p. 157-162, (2002); F. Cataldo, Polymer International, vol. 50, p. 828-834, (2001)]. Кроме того, присутствие карбонизированного каучука на поверхности СВр несколько ограничивает ее технологичность, мешая измельчению после ее получения. Другими словами, карбонизированный каучук ведет себя подобно битуминозной смоле, которая портит любые мельницы, предназначенные для измельчения СВр, решение этой проблемы предложено в патентах NL2015888B1 и WO2013/095145A1 посредством контролируемой термической обработки в присутствии воздуха для улетучивания и сжигания битуминозной фракции. Однако такая обработка не является свободной от опасности возгорания и взрыва, которые реально происходят в масштабе промышленных установок.

Другой недостаток обычных СВр связан с высоким содержанием минеральной фракции, очевидно, не присутствующей в углеродной саже, полученной посредством горения в отсутствие кислорода фракций тяжелой нефти и/или угля посредством способа, известного как "печной". Эта минеральная фракция, иногда упоминаемая как "зола" в технической литературе, составляет примерно 13,5 мас.% СВр и состоит в основном из сульфида цинка, смешанного с диоксидом кремния и силикатами. Последние добавляют в соединения для шин вместе с углеродной сажей как "наполнители", и они аккумулируются в СВр после процесса пиролиза. Проблема минеральной фракции в СВр связана с тем фактом, что она прочно захватывается внутри СВр и на ее поверхности, как следствие ограничивая ее армирующее воздействие и отрицательно влияя на систему вулканизации на основе серы, при использовании в новых соединениях каучука.

Карбонизированный материал по определению нерастворим или плохо растворим в органических растворителях. С другой стороны, неожиданно обнаружен ряд органических растворителей, и следова-

тельно, они составляют предмет настоящего изобретения, которые способны экстрагировать фракцию карбонизированного каучука, присутствующую в СВр, оставляя СВр свободной от этой фракции, которая ограничивает ее технологичность в случае измельчения, таким образом, устраняя карбонизированную фракцию, которая занимает активные центры и несколько ограничивает армирующее действие согласно измерениям удельной площади поверхности. Кроме того, экстракция растворителями, являющаяся предметом настоящего изобретения, также эффективно удаляет все типы РАН, присутствующие в СВр, делая СВр полностью очищенной и готовой для использования в качестве наполнителя для новых соединений каучука, не вызывая препятствий для использования, вместо той, что используется вместе со свежей СВр.

Решение согласно настоящего изобретения вводится в этом контексте, оно предлагает предусмотреть способ очистки углеродной сажи, полученной от пиролиза шин, отличающийся очень низкой или нулевой токсичностью и воздействием на окружающую среду, посредством экстракции растворителем, предпочтительно, но не исключительно, полученным из исходных материалов из возобновляемых и неископаемых источников или посредством термической обработки в инертной атмосфере, или посредством термической обработки в инертной атмосфере с последующей экстракцией растворителем, для удаления остатков пиролизованного каучука, осажденного на поверхности углеродной сажи, полученной от пиролиза, и полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в них.

Кроме того, настоящее изобретение предлагает осуществление способа экстракции цинка из углеродной сажи, полученной от пиролиза, заранее очищенной посредством экстракции растворителем или посредством термической обработки, или посредством термической обработки с последующей экстракцией растворителем, с использованием карбоновых кислот природного происхождения, таких как лимонная кислота и винная кислота, полученных из полностью возобновляемых источников.

Следовательно, целью настоящего изобретения является создание экологичного способа очистки и реактивации углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, который делает возможным преодоление ограничений способов, известных из литературы, и получение технических результатов, описанных ранее.

Другой предмет настоящего изобретения заключается в том, что указанный экологичный способ очистки и реактивации углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, может осуществляться при существенно меньших затратах.

Наконец, целью настоящего изобретения является создание экологичного способа очистки и реактивации углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, который является простым, безопасным и надежным.

Следовательно, конкретной целью настоящего изобретения является способ очистки углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, посредством экстракции растворителем средней полярности, или термической обработки в инертной атмосфере, или посредством термической обработки в инертной атмосфере с последующей экстракцией растворителем средней полярности, при этом указанный экстракционный растворитель средней полярности предпочтительно имеет полярность в пределах $36,5 \leq ET(30) \leq 41,6$ ккал/моль по шкале Рейхарда, а еще более предпочтительно выбирается из: метилтетрагидрофурана (Me-THF), тетрагидрофурана (THF), этилацетата (AcOEt), диметилкарбоната (DMC), метилацетата (AcOMe), дихлорметана (CH_2Cl_2), этилформиата (HCO_2Et), азеотропного соединения этилацетата и этанола (AcOEt/EtOH), 3:1 об./об. и при этом указанная термическая обработка в инертной атмосфере предпочтительно имеет место при температуре в пределах между $500^\circ C$ и $750^\circ C$, а более предпочтительно при температуре в пределах между $550^\circ C$ и $600^\circ C$, а также в потоке инертного газа, предпочтительно выбранного из: N_2 , Ar, CO_2 , перегретого пара или их сочетания, а более предпочтительно, в потоке CO_2 , перегретого пара или их сочетания.

Кроме того, согласно настоящему изобретению, способ очистки углеродной сажи, полученной от пиролиза изношенных шин, может дополнительно включать стадию селективной экстракции цинка из заранее очищенной углеродной сажи посредством экстракции растворителем и/или термической обработки в инертной атмосфере, при этом указанная стадия селективной экстракции цинка включает использование водного раствора, содержащего карбоновую кислоту, выбранную из: лимонной кислоты и винной кислоты, предпочтительно, в сочетании с фтористоводородной кислотой.

Примеры 1-20.

Настоящее изобретение будет описываться ниже посредством неограничивающей иллюстрации с конкретными ссылками на некоторые иллюстративные примеры.

В примерах, экстракция растворителем осуществляется в экстракторе твердый продукт-жидкость типа Soxhlet [смотри L. Gattermann, Die Praxis der Organischen Chemikers, de Gruyter, (1957)], с 500-мл экстракционной камерой. Для каждой загрузки экстракции, приблизительно 262 г СВр помещают в специальный целлюлозный стакан, который в свою очередь вставляют в экстракционную камеру Soxhiet. Для каждого примера, приведенного в табл. 1, экстракцию осуществляют на стандартном промежутке времени 8 ч, используя при этом растворители, приведенные в примерах 1-20 из следующей далее табл. 1. В конце экстракции, целлюлозный стакан, содержащий экстрагированную СВр, удаляют из Soxhiet и

оставляют сушиться под вытяжкой, а затем в сушилке, пока масса не станет постоянной. Затем, высушенная сажа удаляется из целлюлозного стакана, при необходимости осторожно измельчается в пыль в ступке или с использованием специального измельчителя порошков и, наконец, взвешивается. Взвешивание определяет количество очищенной СВр, остающейся в стакане после экстракции. Процент массовый СВр извлеченной после экстракции, а следовательно, и процент массовый удаленной битуминозной фракции, получают из массы очищенной СВр. Используя метод ASTM D6559-19, определяют также удельную площадь поверхности СВр после экстракции растворителем. Свежая СВр, как таковая, имеет удельную площадь поверхности 41 м²/г и только эффективные растворители при экстракции битуминозной фракции способны приводить к значительному увеличению удельной площади поверхности СВр, этого не происходит для других неэффективных растворителей, приведенных для целей сравнения. Примеры 1-5, показанные в табл. 1, являются сравнительными и показывают как некоторые растворители, в этом случае, ряд алифатических и циклоалифатических (или нафтеновых) углеводородов, таких как пентан, гексан, декалин, лигроин, терпентиновая эссенция и лимонен, являются малоэффективными при удалении остаточной битуминозной фракции от пиролиза СВр, и обработка ими часто не оказывает видимых воздействий на удельную площадь поверхности СВр.

Таблица 1
Экстракция СВр посредством растворителя. Примеры 1-20

№ Пр.	Растворитель	Полярность растворителя согласно Рейхарду ЕТ(30) (в ккал/моль) (*)	% СВр извлеченный после полной экстракции	Битуминозная фракция СВр экстрагированная из растворителя (% от исходной СВр)	Удельная площадь поверхности СВр (м ² /г) ASTM D6559	Примечание относительно эффективности и экстракции битуминозной фракции из СВр
	СВр как таковая	п.а. (**)	п.а. (**)	п.а. (**)	41	
1	Пентан	30	99	1	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
2	Гексан	31	98	2	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
3	Декалин	31,2	98	2	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
4	Лигроин (уайтспирит)	32	98	2	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
4	Эссенция терпентина (терпентин)	32,2	98	2	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
5	Лимонен	32,3	98	2	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен

6	Ксилол (смесь изомеров)	33,1	91	9	58	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
7	Толуол	33,9	91	9	61	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
8	Бензол	34,3	90	10	64	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
9	Трихлорэтилен	35,9	90	10	66	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
10	2-Метилтетрагидрофуран	36,5	88	18	75	Эффективный растворитель
11	Тетрагидрофуран	37,4	86	20	76	Эффективный растворитель
12	Этилацетат	38,1	85	18	74	Эффективный растворитель
13	Диметилкарбонат	38,2	87	16	74	Эффективный растворитель
14	Метилацетат	38,9	85	18	74	Эффективный растворитель
15	Дихлорметан	40,7	79	21	77	Эффективный растворитель
16	Этилформиат	40,9	85	17	74	Эффективный растворитель
17	Этилацетат/ этанол 3:1	41,6	86	14	74	Эффективный растворитель
18	Ацетон	42,2	89	11	69	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
19	Этанол	51,9	92	8	67	Сравнительный пример, растворитель не эффективен
20	Вода	63,1	100	0	41	Сравнительный пример, растворитель не эффективен

(*) Reichardt C. "Solvents and Solvent Воздействия in Organic Chemistry " 3a Ed., Table 7.3, Wiley-VCH (2003).

(**) n.a.=неприменимо

Следовательно, можно определить, что лигроин, растворитель, рассмотренный J. Piskorz et al. в статье [Energy and Fuels vol. 13, p. 544-551 (1999)], видимо является совершенно неэффективным как растворитель битуминозной фракции СВр, вместе с другими исследованными алифатическими и циклоалифатическими растворителями. С другой стороны, определенные ароматические растворители, такие как ксилол в смеси изомеров, толуол и бензол (примеры 6-8 в табл. 1), видимо имеют лучшее экстракционное воздействие, чем алифатические и нефтеновые кислоты, но без полностью удовлетворительных результатов, предмет настоящего изобретения относительно ряда растворителей приведен в примерах 10-17 табл. 1. Следовательно, также примеры 6-8 табл. 1 приводятся как сравнительные примеры и показывают, что бензол, толуол и ксилол, рассмотренные в патенте США [G.W. Denison, US PAT. 2004/047779 A1] как агенты для экстракции и очистки углеродной сажи, не являются наилучшими растворителями пригодными для этой операции, их далеко превосходят по эффективности растворители, идентифицированные в настоящем изобретении и как предмет настоящего изобретения, приведенные в примерах 10-17 табл. 1. На самом деле неожиданно обнаружено, и это, следовательно, образует предмет настоящего изобретения, что ряд растворителей со средней полярностью, измеренной посредством метода и шкалы Рей-

харда и называемой ET(30) [смотри С. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH edition of (2003) and the updated edition of (2011)] являются высокоэффективными при экстракции битуминозной фракции СВр, далеко превосходя по эффективности как алифатические, циклоалифатические, терпеновые и ароматические углеводороды, рассмотренные выше (примеры 1-8 в табл. 1), так и определенные хлорированные соединения, такие как трихлорэтилен, пример 9 табл. 1, рассмотренный Piskorz et al. [Op.cit.] как возможный экстракционный растворитель для СВр, превосходя по эффективности даже определенные высокополярные растворители, такие как ацетон и этанол (примеры 18 и 19 табл. 1), при этом ацетон уже рекомендовался Piskorz et al. [Op.cit.] как растворитель пригодный для очистки СВр.

На самом деле, эффективность экстракции, а также уникальность рабочих характеристик растворителей предмета настоящего изобретения (примеры 10-17 табл. 1) измеряются по количеству битуминозной фракции, экстрагированной из СВр за стандартное время экстракции Soxhlet, в сочетании с увеличением удельной площади поверхности, измеренной на очищенной СВр, которая не сравнима и не отражается для любого из растворителей, приведенных для сравнительных целей. Экстракция растворителями предмета настоящего изобретения (примеры 10-17 табл. 1) включает значительное увеличение удельной площади поверхности СВр, которая достигает 74-76 м²/г в примерах 10-14 и 16-17 и достигает максимума 77 м²/г в примере 15, по сравнению с 41 м²/г для свежей СВр. В частности, табл. 1 ясно показывает, что эффективность экстракции исследуемыми растворителями следует тренду шкалы полярности растворителей, предложенной и измеренной Рейхардом, указанной ET(30) [смотри С. Reichardt, Op.cit.], и максимальную эффективность экстракции можно определить для растворителей со значениями ET(30) в пределах $36,5 \leq ET(30) \leq 41,6$ ккал/моль. Следовательно, предпочтительные растворители для экстракции СВр и предмет настоящего изобретения представляют собой растворители примеров 10-17, а конкретно метилтетрагидрофуран (Me-THF), тетрагидрофуран (THF), этилацетат (AcOEt), диметилкарбонат (DMC), метилацетат (AcOMe), дихлорметан (CH₂Cl₂), этилформиат (HCO₂Et), азеотропное соединение этилацетата и этанола (AcOEt/EtOH), 3:1 объем/объем. Важно подчеркнуть, что все растворители предмета настоящего изобретения имеют экологические особенности. На самом деле, Me-THF и THF получают из полностью возобновляемых природных источников, то есть, например, из сердцевин кукурузного початка, рисовой шелухи, тростниково-сахарной багассы и из других подобных сельскохозяйственных отходов, и Me-THF имеет превосходный токсикологический и относящийся к окружающей среде профиль [смотри V. Pace et al. *ChemSusChem*, vol. 5, p. 1369-1379, (2012)]. В свою очередь, этилацетат, метилацетат и этилформиат также можно получать из возобновляемых источников, соответственно, при уксусной ферментации, спиртовой ферментации и ацетон-бутиловой ферментации [смотри M. Giua, *Chimica Industriale*, vol. 8, p. 283-386, (1975)], и они являются легко биodeградируемыми и, следовательно, не оказывают почти никакого воздействия на окружающую среду. DMC имеет очень малотоксичный и быстро биodeградируемый профиль с очень благоприятным профилем воздействия на окружающую среду [смотри F. Mizia et al. *Chimica & Industria*, vol. 83, p.47-54, (2001)]. В примере 15 табл. 1, можно увидеть, что CH₂Cl₂ находится среди наиболее эффективных растворителей для очистки СВр и по этой причине включается в растворители предмета настоящего изобретения. CH₂Cl₂ также можно получить, по меньшей мере, частично, из возобновляемых источников, например, посредством хлорирования биометана. Хотя имеются предупреждения относительно его токсичности, необходимо подчеркнуть, что это можно преодолеть, если CH₂Cl₂ используют в системе соответствующей конструкции с замкнутым контуром. На самом деле, CH₂Cl₂ имеет неоспоримые преимущества низкой стоимости, высокой эффективности экстракции, низкой температуры кипения (примерно 40°C), низкой энтальпии испарения при 80,5 ккал/кг (это важно для стадии рециклирования растворителя) и кроме того, имеет почти уникальную особенность среди растворителей, исследуемых в примерах 10-17 табл. 1, он не воспламеняющийся. С точки зрения воздействия на окружающую среду, дихлорметан быстро разлагается при диспергировании в окружающей среде и не влияет на стратосферный озон [смотри С.М. Trudinger, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 109 issue D22, (2004)]. табл. 1 также показывает, что удаление посредством экстракции растворителем остатков пиролизованного каучука с поверхности СВр вызывает увеличение удельной площади поверхности СВр, измеренной согласно методу ASTM D6559-19. Увеличение удельной площади поверхности соответствует увеличению армирующего воздействия углеродной сажи, поскольку становятся доступными активные центры на поверхности СВр, ответственные за взаимодействие углеродная сажа-каучук. Следовательно, удаление экстрагируемой фракции из СВр включает не только удаление РАН (содержащихся в битуминозной фракции), но также улучшение армирующих свойств СВр, если она должна использоваться как наполнитель в новых соединениях каучука.

Примеры 21-28.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, СВр подвергают термической обработке в трубчатой печи в атмосфере выбранного газа, и в любом случае, с химической природой, отличающейся как от воздуха, так и от кислорода. Термическая обработка осуществляется при температуре в пределах между 500°C и 750°C, а предпочтительно в пределах между 550°C и 600°C. В этом диапазоне температур битуминозная фракция СВр отгоняется и отделяется от СВр с помощью потока выбранного

газа, и после соответствующего времени обработки, показанного в примерах, приведенных в табл. 2, она полностью очищается и освобождается от битуминозной фракции.

В своих предпочтительных вариантах осуществления, кварцевая трубка с внутренним диаметром 2 см и длиной 30 см с двумя выпуклыми конусами на краях вставляется в трубчатую печь Carboilite Type MTF 10/25/130. Кварцевая трубка загружается массой свежей СВр для обработки, осторожно располагается в используемой секции трубки внутри печи, как приведено в табл. 2, в примерах 21-28. Края кварцевой трубки закрывают двумя кранами, каждый из которых соединен с внутренним конусом. Между внутренним конусом и краном вставляется пористая перегородка из спеченного стекла с пористостью G1 для предотвращения диспергирования порошка СВр из реактора. Примеры 21-28 табл. 2 осуществляют посредством нагрева печи при скорости 20°C/мин до выбранной температуры (показана в табл. 2), и эту температуру поддерживают в течение времени, указанного в табл. 2, перед выключением печи, и ожидают пока она остынет до комнатной температуры.

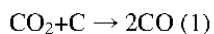
Таблица 2

Удаление битуминозной фракции СВр посредством термической обработки. Примеры 21-28

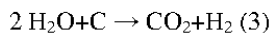
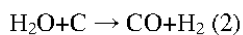
№ Пр.	Технолог. газ	Масса свежей СВр в трубчатой печи (г)	Температура (°C) × время обработки (мин)	% СВр извлеченной после термической обработки	Битуминозная фракция СВр удаленная посредством нагрева (% от исходной СВр)	Удельная площадь поверхности СВр (м ² /г) ASTM D6559-19	Примечание относительно эффективности и экстракции битуминозной фракции из СВр
	СВр, как таковая	п.а. (*)	п.а. (*)	п.а. (*)	п.а. (*)	41	
21	Азот	2	550°C × 15 мин	80	20	68	Эффективная обработка
22	Азот	5	550°C × 45 мин	82	18	67	Эффективная обработка
23	Аргон	10	600°C × 30 мин	82	18	70	Эффективная обработка
24	Диоксид углерода (CO ₂)	10	600°C × 60 мин	78	20	75	Эффективная обработка
25	Диоксид углерода (CO ₂)	10	600°C × 120 мин	76	20	82	Эффективная обработка
26	Диоксид углерода (CO ₂)	10	600°C × 180 мин	74	20	86	Эффективная обработка
27	Водяной пар	10	600°C × 120 мин	74	20	85	Эффективная обработка
28	Водяной пар	10	600°C × 180 мин	71	20	89	Эффективная обработка

(*) п.а.=неприменимо

В ходе всего постепенного повышения температуры, в ходе поддержания температуры процесса и в ходе всей стадии охлаждения, СВр продувают в реакционной трубке выбранным газом (потоки в пределах между 0,1 и 0,5 л/мин): азотом в примерах 21-22, аргоном в примере 23, диоксидом углерода (CO₂) в примерах 24-26 и, наконец, перегретым водяным паром примерно при 600°C в примерах 27 и 28. Перегретый водяной пар получают посредством подвода его из специального генерирующего бойлера, он проходит через медный змеевик, нагреваемый снаружи бунзеновской горелкой с большим пламенем, пока он не раскалится докрасна [смотри Gattermann, Op.Cit., Aut similia]. Примеры 21-23 табл. 2 показывают, что инертные газы, такие как азот и аргон, способны удалять битуминозную фракцию, которая покрывает СВр, когда она нагрета до 550°C-600°C. Удаление битуминозной фракции посредством термической обработки в инертном газе включает увеличение удельной площади поверхности очищенной СВр, как уже наблюдалось при экстракции растворителем и приведено в табл. 1. Другими словами, термическая обработка СВр в атмосфере N₂ или Ar оказывает такие же воздействия, как достигаются посредством экстракции растворителем. С другой стороны, как иллюстрируется в табл. 2 в примерах 24-28, обработка СВр в потоке диоксида углерода CO₂, в потоке перегретого пара или их сочетания, включает не только полное удаление битуминозной фракции, но также неожиданное увеличение удельной площади поверхности у получаемой в результате СВр. Из литературы известно, что это явление активирования углеродистой подложки происходит согласно реакциям



а также



но требует гораздо более высоких температур, например, в пределах между 850°C и 1000°C, но при этом позволяет достичь удельной площади поверхности типичной для активированного угля [смотри López, FA, et al. Journal of Air & Waste Management Association, vol. 63, p. 534-544 (2013)]. С другой стороны, неожиданно обнаружено, и тем самым составляет предмет настоящего изобретения, что можно активировать СВр только при 600°C, как в атмосфере CO₂, так и в атмосфере перегретого водяного пара. Весьма вероятно, примеси, присутствующие в СВр в форме соединений цинка, диоксида кремния и следов металлического железа и оксидов железа, делают возможным каталитическое активирование при низких температурах. С другой стороны, увеличение удельной площади поверхности у СВр в примерах 24-28 по сравнению с примерами 21 -23 является очень небольшим, но имеет абсолютную важность, если конечная цель использования СВр, полученной в настоящем патенте, относится к ее повторному использованию в новых соединениях каучука для шин, где являются эффективными удельные площади поверхности примерно 100 м²/г. Следовательно, термическая обработка СВр, как описано по настоящему изобретению, также позволяет модулировать удельную площадь поверхности очищенной СВр по желанию, оставляя ее относительно низкой, посредством обработки в атмосфере N₂ и Ar, для применений в соединениях для шин, где требуются полуармирующие углеродные сажи, и вместо этого, давая начало реальным армирующим углеродным сажам примерно до 90-100 м²/г с помощью более продолжительной термической обработки, если используют CO₂ и/или перегретый водяной пар. В частности, активирование СВр при 600°C в атмосфере CO₂ и/или перегретого водяного пара является неожиданным, как и тот факт, что получаемые в результате углеродные сажи предназначаются для использования в соединениях для шин, а не как активированный уголь с очень высокими удельными площадями поверхности, приготавливаемый для других применений [Смотри López et al. Op. cit.]. Подтверждение реализации реакций (1), (2) и (3) в соответствующих примерах 24-28 табл. 2 происходит от выжигания массы, наблюдаемого в СВр, обрабатываемой при 600°C в атмосфере CO₂, и оно составляет 2% в примере 24, 4% в примере 25 и 6% в примере 26, в то время как при 600°C в атмосфере перегретого водяного пара выжигаемая масса находится в пределах от 6% до 9%, соответственно, в примерах 27 и 28. Выжигаемая масса представляет собой массу С, который газифицируется под действием химической реакции CO₂ или паров с поверхностью СВр, как ожидается согласно реакциям (1), (2) и (3).

Из изложенного выше следует, что в своих предпочтительных вариантах осуществления, настоящее изобретение описывает два способа очистки свежей СВр, которые являются совершенно эквивалентными друг другу: способ экстракции растворителем или способ термической обработки в атмосфере инертных или химически активных газов. Однако термическая обработка позволяет модифицировать удельную площадь поверхности у получаемой в результате модифицированной СВр, чего нельзя осуществить с помощью способа с растворителем. Однако необходимо сказать, что для определенных нишевых применений, таких например, как но, не ограничиваясь этим, применение углеродной сажи для каучуков и пластиков, которые должны вступать в контакт с пищевыми продуктами, и/или для косметического использования, можно предложить последовательность процессов, в которых СВр сначала термически очищается, а затем экстрагируется растворителем, для удаления даже последних следов РАН, чтобы предложить рынку этих ниш применения строго чистую СВр, которая абсолютно соответствует наиболее строгим директивам относительно содержания остаточных РАН.

Химический анализ типичных СВр [смотри F. Cataldo, Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, Op. Cit] показывает, что цинк составляет 5,5% СВр, в то время как общее содержание золы, которая содержит, в дополнение к цинку, также диоксид кремния и силикаты, составляет 13,5% от СВр, и, наконец, сера, которая в основном находится в форме сульфида цинка, составляет 3,2% СВр.

Как другая часть настоящего изобретения, неожиданно обнаружено, что можно количественно экстрагировать цинк из заранее очищенной СВр посредством экстракции растворителем, как иллюстрируется в примерах 10-17, приведенных в табл. 1, или посредством термической обработки согласно примерам 21-28 табл. 2, используя карбоновые кислоты природного происхождения, в этом случае, лимонную кислоту и винную кислоту, полученные от полностью возобновляемых источников, и следовательно с абсолютно благоприятным токсикологическим профилем и профилем относительно окружающей среды [смотри M. Giua, Chimica Industriale, Op. Cit.]. На самом деле неожиданно обнаружено, и это составляет другой предмет настоящего изобретения, что водные растворы лимонной кислоты или водные растворы винной кислоты являются эффективными при экстракции цинка, содержащегося в заранее очищенной СВр, посредством экстракции растворителем, как в примерах 10-17, приведенных в табл. 1, или посредством термической обработки как в примерах 21-28 в табл. 2. Кроме того, поскольку цинк в СВр в основном находится в форме сульфида цинка (ZnS), удаление цинка также автоматически включает удаление минеральной серы, и водные растворы как лимонной, так и винной кислоты могут разлагать ZnS и вводить в раствор Zn²⁺, чего не могут другие распространенные карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота.

Примеры 29-35.

Экстрагированная растворителем СВр, как описано в любом из примеров 10-17, или СВр, полученная посредством термической обработки, как в примерах 21-28, взвешивается в количестве 250 г и помещается в трехгорлую колбу с плоским дном, снабженную механической мешалкой, проходящей через центральную горловину колбы. В другой горловине колбы установлен барботажный охладитель, поверх которого установлен кран для выхода газа, который барботируется в большой склянке Дрекслея [смотри Gattermann, Op.Cit.], содержащей 600 мл 10% раствора NaOH. В третью горловину вставлена трубка для введения потока сжатого воздуха (генерируемого с помощью небольшого лабораторного компрессора). Затем в колбу добавляют 1000 мл водного раствора кислоты, природа и концентрация которой указаны в примерах 29-37 в табл. 3. Включают как мешалку, так и компрессор. Газ, который выделяется из СВр, состоит в основном из сернистого водорода (H₂S), из-за разложения ZnS, присутствующего в СВр, под действием раствора кислоты. Выделяемый H₂S переносится с помощью потока воздуха из компрессора в склянку Дрекслея и поглощается водным раствором NaOH. Обработку продолжают в течение 3 ч, нагрев реакционной суспензии посредством внешней масляной бани поддерживает температуру при 80°-120°С. В конце обработки, суспензию СВр сразу фильтруют прокачкой на фильтровальной бумаге "Rapid A". СВр на фильтре обильно промывают деминерализованной водой. Воду от фильтрации анализируют для количественного определения растворенного цинка, используя спектрофотометрический метод Nach LCK 360. После промывки до нейтральности, СВр оставляют сушиться в печи при 80°С в течение 12 ч при очень медленном перемешивании.

Таблица 3

Удаление цинка из СВр, заранее экстрагированной растворителем. Примеры 29-37

№ Пр.	Тип СВр	Тип кислоты	Молярность кислоты (моль/л)	% Зола в СВр	% Цинка в СВр	% Цинка, экстрагированного из СВр	Экстрагированный цинк, г/кг СВр
п.а.	СВр как таковая	нет	п.а.	13,5	5,5	0	0
п.а.	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	нет	п.а.	15,7	6,5	0	0
29	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Хлористоводородная кислота	2,0	10,4	2,9	55	36
30	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Хлористоводородная кислота	4,0	7,6	1,1	83	54
31	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Хлористоводородная кислота	6,0	6,3	0,2	97	63
32	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	хлористоводородная кислота/фтористоводородная кислота	6,0/3,0	0,0	0,1	98	64
33	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Уксусная кислота	2,5-6,0	13,1	4,7	27	18
34	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Лимонная кислота	0,5-2,0	7,2	0,8	88	57
35	Экстрагированная	Лимонная	0,5-2,0	0,5	0,2	97	63
	я СВр из примеров 10-17 или 21-28	кислота/фтористоводородная кислота	3,0				
36	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Винная кислота	0,5-2,0	6,4	0,3	96	62
37	Экстрагированная СВр из примеров 10-17 или 21-28	Винная кислота/фтористоводородная кислота	0,5-2,0/3,0	0,4	0,1	98	64

Содержание золы в очищенной СВр определяют с помощью термогравиметрического анализа в потоке воздуха.

Табл. 3 показывает все аналитические данные примеров 29-37, вместе с аналитическими данными СВр как таковой и той, которая экстрагируется растворителем согласно примерам 10-17, приведенным в табл. 1 или после термической обработки согласно примерам 21-28 в табл. 2. Из примеров 34 и 36 табл. 3 можно сделать вывод, что как лимонная кислота, так и, прежде всего, винная кислота эквивалентны 6 М хлористоводородной кислоте по почти полной эффективности экстракции Zn, присутствующего в СВр, с не имеющими аналогов преимуществами с точки зрения отсутствия токсичности, нулевого воздействия на окружающую среду и получения из полностью возобновляемых источников для лимонной и винной кислоты.

На самом деле, цинк имеет приемлемую коммерческую ценность, и его экстракция из СВр считается преимущественной для целей полной экономии в способе очистки СВр. Кроме того, удаление Zn из СВр включает одновременное почти полное удаление также и серы, последняя находится в основном в форме ZnS.

Когда должна производиться не содержащая золы и абсолютно чистая СВр, пример 32 иллюстрирует, что сочетание хлористоводородной/фтористоводородной кислоты является эффективным для полного удаления минеральной фракции СВр. В самом деле, примеры 35 и 37 показывают, что сочетание лимонной кислоты и фтористоводородной кислоты, а также сочетание винной кислоты и фтористоводородной кислоты, является одинаково эффективным при удалении минеральной фракции СВр.

Настоящее изобретение описано в его предпочтительных вариантах осуществления. Понятно, что специалисты в данной области смогут осуществить изменения, например, при выборе растворителей или карбоновых кислот, без отклонения при этом от относительных рамок охраны патентных прав.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки углеродной сажи, полученной пиролизом изношенных шин, посредством экстракции растворителем с полярностью между $36,5 \leq ET(30) \leq 41,6$ ккал/моль по шкале Рейхарда.

2. Способ очистки углеродной сажи, полученной пиролизом изношенных шин, по п.1, где указанный экстракционный растворитель выбирают из метилтетрагидрофурана (Me-THF), тетрагидрофурана (THF), этилацетата (AcOEt), диметилкарбоната (DMC), метилацетата (AcOMe), дихлорметана (CH_2Cl_2), этилформиата (HCO_2Et), азеотропной смеси этилацетата и этанола (AcOEt/EtOH) в соотношении 3:1 об./об.

3. Способ очистки углеродной сажи, полученной пиролизом изношенных шин, по п.1 или 2, где термическая обработка в инертной атмосфере имеет место перед указанной экстракцией растворителем.

4. Способ очистки углеродной сажи, полученной пиролизом изношенных шин, по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий стадию селективной экстракции цинка из заранее очищенной углеродной сажи посредством экстракции растворителем и/или термической обработки в инертной атмосфере, где указанная стадия селективной экстракции цинка включает использование водного раствора, содержащего карбоновую кислоту, выбранную из лимонной кислоты и винной кислоты.

5. Способ очистки углеродной сажи, полученной пиролизом изношенных шин, по п.4, где указанный водный раствор содержит фтористоводородную кислоту в сочетании с указанной карбоновой кислотой, выбранной из лимонной кислоты и винной кислоты.

