



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459519 A

(43) 申请公布日 2012.05.16

(21) 申请号 201080031169.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.06.01

C10B 53/07(2006.01)

(30) 优先权数据

C10B 47/18(2006.01)

0953628 2009.06.02 FR

C09C 1/48(2006.01)

C10G 1/10(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08L 21/00(2006.01)

2012.01.10

C08K 3/04(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2010/051055 2010.06.01

(87) PCT申请的公布数据

W02010/139888 FR 2010.12.09

(71) 申请人 阿拉菲马工业公司

地址 法国贝利罗曼威力尔斯

(72) 发明人 斯坦尼斯瓦·布迪甄

维克多·艾娃尼奇 安杰·苏马拉

维斯劳·兹玛达

克里斯提安·德艾马勒

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理事

务所(普通合伙) 11270

代理人 张颖玲 孟桂超

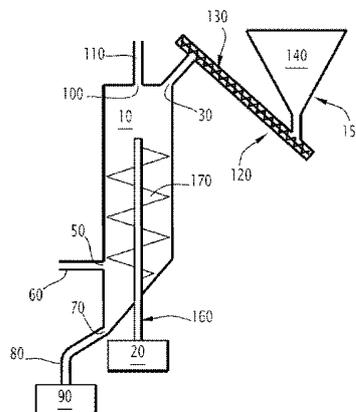
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于制造半活性炭化物和增塑剂的橡胶颗粒转化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种橡胶颗粒的转化方法,所述方法包括以下步骤:a) 在水存在的情况下,在 400°C 到 500°C 之间的温度下热解橡胶颗粒,以得到炭化物和气相产物;b) 回收前一步骤中得到的炭化物。本发明还涉及转化过程中得到的产物以及所述产物的应用。



1. 一种将橡胶颗粒转化为炭化物的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 在 400°C 和 500°C 之间的温度下热解橡胶颗粒,并在热解期间导入液态水,以得到炭化物和气相产物;
 - (b) 回收步骤 (a) 中得到的所述炭化物。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 (a) 在一个大气压力下进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括以下步骤:
 - (c) 通过蒸馏分离所述步骤 (a) 中得到的沸点高于 300°C 的所述气相产物的化合物,以得到称为重油的液体组合物;
 - (d) 回收步骤 (c) 中得到的所述重油。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤 (a) 中,相对于所述橡胶颗粒的重量,所述水的重量百分比为 5% -20%。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法以循环模式进行;在所述循环模式中,回收所述步骤 (a) 得到的所述气相产物中全部或部分的水,并将所述回收的水循环使用于所述步骤 (a) 中。
6. 一种根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法得到的炭化物。
7. 一种根据权利要求 6 所述的炭化物的应用,其特征在于,所述炭化物在制造橡胶混合物中用作补强填料。
8. 一种由根据权利要求 3-5 中任一项所述的方法得到的重油。
9. 一种组合物,其特征在于,所述组合物包含:
 - 根据权利要求 6 所述的炭化物;
 - 至少一种弹性体;
 - 可能包含根据权利要求 8 所述的重油。

用于制造半活性炭化物和增塑剂的橡胶颗粒转化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种橡胶颗粒的转化方法,尤其涉及一种通过切碎废旧轮胎产生的橡胶颗粒的转化方法。该方法能够制造炭化物以及可能的增塑剂,其中制造的炭化物以及增塑剂可用于制造橡胶部件的混合物中。

背景技术

[0002] 橡胶工业产生量非常大的生产废弃物和使用废弃物。而且橡胶方法使用不可逆的硫化方法来得到产品的最终形状和开发参数。由于该原因,橡胶体的回收成本较高,需要投入相当多的时间和工作。

[0003] 通常,再循环的材料具有较差的物理性能和机械性能,且与原始的橡胶原材料相比并不具有竞争性。由于这个原因,橡胶废弃物在经济和生态方面都带来严重的问题。

[0004] 可根据每年约 3500 万吨橡胶工业的生产量来估计此问题的严重性。早在 150 多年前研究人员就进行了橡胶废弃物的回收试验。但在许多年后的今天,开发合适的用以消除橡胶废弃物的技术,仍然是橡胶工业的一个主要问题。从环境保护的角度来看,轮胎回收是极其重要的,因为轮胎占橡胶工业生产量的 60% -70%。

[0005] 废旧轮胎可以在例如水泥厂、制浆造纸厂、工业锅炉中进行焚烧。也可以用机械方式将废旧轮胎切碎,以得到橡胶、织物和废料残留物。其中,根据其颗粒尺寸将橡胶残留物称为再研磨橡胶或者颗粒,再研磨橡胶的平均直径小于 2mm,而颗粒的平均直径是 2mm-10mm。橡胶颗粒尤其可用于运动服、声屏障材料等。再研磨橡胶可用于道路涂料、绝缘混凝土等。橡胶颗粒的优点是具有高橡胶含量(根据本说明书,例如为 98%)。因其销售价格低而且其市场销路非常少,所以使用橡胶颗粒是非常有利的。

[0006] 轮胎的热解是已开发的废旧轮胎处理方法之一。热解产物一方面是高温气体(高于 600°C),通常燃烧该高温气体以回收可用能量;另一方面是具有高碳含量的固体残留物,该固体残留物被置于垃圾场或用作煤。

[0007] 在某些最近的方法中,将部分热解气体冷凝得到热解油,以用作燃料或者与柴油混合。然而,由于固体残留物经常被一些化合物(织物、废料、砂粒、橡胶的矿物填料)污染,从而降低了其价值并给该方法的收益性带来问题。

[0008] 橡胶的热解通常是在远高于 500°C 的高温下进行,如 US4588477 或者 BE820012 中所述。减压下进行热解能够降低热解温度,如 US2003/0079664 或 US5229099 中说明的。然而,这些橡胶热解方法不能得到可直接使用的固体残留物。实际上,所得固体残留物具有非活性煤的特征,而非活性煤在橡胶混合物中用作添加剂时不存在补强能力。

[0009] 存在以橡胶颗粒作为原材料的热解方法,如国际申请 W002/38658 描述了一种在 400°C -950°C、优选在 500°C -750°C 的温度范围内通过热解转化轮胎颗粒的方法。然而,尽管所述方法使用了橡胶颗粒,但是 W0' 658 并未明确说明热解是在水存在的情况下进行的。因此,W002/38658 并未描述其得到的固体残留物可直接用于橡胶工业中。

[0010] 本发明人意外地发现,在特定条件、尤其在低温和水存在的情况下进行橡胶颗粒

热解时,得到的所有产物都可以直接利用,尤其可用于橡胶工业中。

[0011] 就本发明人所知,仅国际申请 W02003/91359 中提到了对热解得到的固体残留物的利用。该固体残留物可以在制造橡胶部件混合物中用作非活性组分。对于该热解方法使用轮胎废弃物得到的产物在利用方面来说并不十分令人感兴趣,因为所得固体残留物如果不事先进行纯化,其纯度则不足以用于橡胶工业。

发明内容

[0012] 本发明的目的之一是提供一种橡胶颗粒的转化方法。

[0013] 根据第一方面,本发明涉及一种用于制造半活性炭化物的橡胶颗粒转化方法,所述方法包括以下步骤:

[0014] (a) 通过在热解期间导入液态水,使橡胶颗粒在 400°C 和 500°C 之间的温度下进行热解,以得到炭化物和气相产物;

[0015] (b) 回收步骤 (a) 中得到的炭化物。

[0016] 所述方法能够有利地将橡胶颗粒转化成可直接利用的产物。“可利用的”表示不必对通过根据本发明方法所得产物进行纯化(除本申请中指出,即分离气相产物之外)即可以使用。

[0017] 本发明中的术语“热解”采用其最传统的含义,即在缺氧环境中利用热的作用使橡胶颗粒发生化学分解。实际上,是将热解期间氧气、空气或任何含氧气体的导入量最小化。然而,热解并不需要在惰性环境(例如氮气、氩气)中进行。而只是通过限制或防止热解期间空气的作用,即足以限制氧气的作用。

[0018] “橡胶颗粒”一般是指尺寸为 2mm-10mm、尤其为 3mm-9mm、优选为 4mm-8mm 的橡胶碎片,其中橡胶纯度通常高于 95%、优选高于 98%。用于本发明的橡胶颗粒中尤其不含铁颗粒。一般来说,橡胶颗粒是通过切碎轮胎、橡胶传送带或橡胶部件得到的。

[0019] 根据本发明的方法是通过在热解期间导入液态水来实施的。因此,该方法不同于热解期间热载体是过热蒸汽的现有技术,而是将温度低于 100°C 的液态水导入热解壳体内。在热解期间,当温度在 400°C 和 500°C 之间时,水转变成水蒸汽,成为气相产物的组分之一。因为,液态水转变成水蒸汽需消耗热能,因此在本发明中,水的导入并不提供热解所必需的热量。

[0020] 本发明人意外地发现:在热解期间导入液态水,能够得到质量更好且可直接利用的热解产物(炭化物、重油)。该方法尤其能够得到具有所需特性的炭化物,尤其是具有补强能力,使之可在橡胶混合物中用作添加剂,尤其可用于制造橡胶工业的母料。

[0021] 不希望受特定理论的约束,在热解期间导入液态水使以下情况成为可能:

[0022] 冷却位于热解壳体下部的炭化物,这很可能有助于得到高质量的炭化物(反应的“淬灭”);

[0023] 在低于 500°C 的温度下进行热解,也很可能有助于得到优质炭化物,且使该方法消耗的能量较少(经济优势);

[0024] 改善了将气体和热解蒸汽排出反应介质之外的过程;更具体地,通常在热解壳体下部注入的水立即气化并与热解气体混合,从而通过产生湍流以防止形成“粘”在热解壳体上部的橡胶颗粒堆。

[0025] 上述方法中,优选地,步骤(a)中的水相对于橡胶颗粒重量的重量百分比为5% -20%、尤其为7% -17%、优选为10% -15%。

[0026] 步骤(a)中的热解可以在400℃ -500℃、尤其在425℃ -495℃、更优选在450℃ -480℃的温度下实施。

[0027] 根据本发明的橡胶颗粒转化方法优选是连续进行的。

[0028] 根据本发明的橡胶颗粒转化方法(尤其在步骤(a)中)优选在一个大气压力下进行,即,不进行减压或加压。

[0029] 进行步骤(a)中的热解,不必加入诸如催化剂和/或有机溶剂等添加剂,但并不排除这些方式。橡胶颗粒尤其可以包含痕量的少量物质(例如污染物),而且在本领域中有时认为这些物质是催化剂。根据一个优选实施例,导入介质中的组分只有橡胶颗粒和水。在该实施例中生成了尤其适用于在橡胶混合物中作为补强填料的炭化物。

[0030] 在一个实施例中,前述橡胶颗粒转化方法以循环模式进行,在该循环过程中,回收步骤(a)得到的气相产物中存在的所有或部分水,并将回收的水重新使用于步骤(a)中。

[0031] 该实施例的优点是能够再循环水。实际上,在热解期间导入液态水,水蒸发成为热解产生的气相产物中的组分。然后,将水与气相产物的其它组分分离开,从而能够使水再循环并重新注入热解的壳体中。

[0032] 根据第二方面,本发明还涉及一种通过上述橡胶颗粒转化方法得到的炭化物。

[0033] 该炭化物具有特殊的特征并且构成本发明的另一个目的。该炭化物包含:

[0034] 半活性炭黑;

[0035] 一种或多种金属氧化物,包括二氧化钛或氧化锌;以及硫。

[0036] 更具体地,根据本发明的炭化物包括且通常由以下物质组成:

[0037] 在热解期间形成的半活性炭黑;

[0038] 包括二氧化钛或氧化锌的一种或多种金属氧化物,用作硫化催化剂;以及

[0039] 通过橡胶二硫键分解形成的硫。

[0040] 根据本发明的炭化物通常包含:

[0041] 80% -95%、典型约为90%的半活性炭黑;

[0042] 4% -8%、典型约为6%的二氧化钛和/或氧化锌;以及

[0043] 0.5% -3%、典型为1% -2.8%的硫。

[0044] 上述百分比为相对于炭化物总重量的重量百分比。

[0045] 根据本发明的炭化物通常具有高灰分含量,尤其为8% -16%、优选约为12%。“灰分”指炭化物焚烧后得到的残留物,其中炭化物焚烧主要用于除去碳和硫。灰分典型是由金属氧化物构成的,大约一半的灰分由二氧化钛和/或氧化锌构成。

[0046] 炭黑是一种无定形的碳质材料,呈球体形式以及这些球体的聚集体。这些球体的尺寸通常为10nm-250nm。

[0047] 根据本发明方法生成的炭化物中存在的炭黑是“半活性”炭黑,尤其依据其比表面积,该炭黑符合标准美国试验材料学会(ASTM)D1765-00中的定义。“包括半活性炭黑的炭化物”或“半活性炭化物”指一种炭化物,该炭化物一旦在硫化前导入橡胶混合物即起到如半活性炭黑的作用,且符合标准ASTMD1765-00中的定义。

[0048] 根据本发明的炭化物的比表面积通常在 $25\text{m}^2/\text{g}$ 和 $40\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0049] 根据本发明的炭化物可直接用于管道,尤其可用作制造橡胶混合物的补强填料。

[0050] 根据本发明的炭化物还包含二氧化钛和 / 或氧化锌。实际上,在初始橡胶颗粒中发现的所有二氧化钛和 / 或氧化锌均发现存在于热解反应产生的炭化物中。二氧化钛和 / 或氧化锌作为硫化催化剂,用于硫化橡胶,以形成颗粒。因为 ZnO 和 / 或 TiO₂ 是橡胶混合物制造过程中常用的硫化催化剂,所以当根据本发明的炭化物用作制造橡胶混合物的补强填料时,不必加入额外的氧化锌和 / 或二氧化钛。这不仅使该方法在使用简单方面具有优势,而且因为这些化合物价格昂贵因此对该方法也是有利的。

[0051] 根据本发明的炭化物还包含硫。硫可用于橡胶部件的硫化。实际上,硫能够使弹性体大分子链之间进行硫化。

[0052] 因此,根据本发明的炭化物尤其适于用作制造橡胶混合物的补强填料。

[0053] “补强填料”指一种加入混合物的填料,以便该混合物硫化后,能够得到具有更好机械强度、尤其是具有更好抗破裂和耐磨损性能的硫化橡胶。

[0054] 在第一方面的一个实施例中,进行了橡胶颗粒转化为炭化物的方法,并且还利用了热解期间产生的气相产物。在该实施例中,该方法还包括以下步骤:

[0055] (c) 通过蒸馏分离在步骤 (a) 中得到的沸点高于 300°C 的气相产物的化合物,由此得到称为重油的液体组合物;

[0056] (d) 回收步骤 (c) 中得到的重油。

[0057] 在一个最常(尤其出于实用性原因)实施的具体实施例中,该方法包括以下步骤:

[0058] (c) 通过蒸馏将步骤 (a) 中得到的气相产物的化合物分离成三种馏分,即:

[0059] 沸点高于 300°C 的化合物,由此得到称为重油的第一液体组合物;

[0060] 沸点高于环境温度但低于 300°C 的化合物,由此得到称为轻油的第二液体组合物;

[0061] 沸点低于环境温度的化合物,由此得到称为富化气的第三气体组合物,

[0062] (d) 回收步骤 (c) 中得到的重油;

[0063] (e) 可能回收步骤 (c) 中得到的富化气和轻油。

[0064] 在这些实施例中,有利地是还产生了可利用的炭化物和重油。

[0065] “富化气”指其组分的沸点低于环境温度的混合物和水,且其各组分比例会由于操作参数的变化而发生变化;其中,其组分的沸点低于环境温度的混合物主要由以下组分构成:甲烷、丁烷、乙烷、乙烯、丙烯、C₄ 碳氢化合物(尤其是 C₄H₈、C₄H₁₀)、氢气、氮气、氧气、一氧化碳和二氧化碳。

[0066] “轻油”指由气相产物产生的液体组合物,其组分的沸点低于约 300°C。

[0067] “重油”指由气相产物产生的液体组合物,其组分的沸点高于约 300°C。

[0068] “环境温度”通常指在 5°C 和 35°C 之间、尤其在 15°C -25°C 之间的温度。

[0069] 根据本发明方法的优点是提供可直接利用的、尤其是可用于橡胶工业的产物。

[0070] 根据本发明的方法可以回收富化气和轻油,且可能通过燃烧以提供热能,从而例如加热用于进行热解的热解壳体。

[0071] 根据第三方面,本发明还涉及一种根据前述方法得到的重油。

[0072] 重油优选具有典型高于 210°C 的高闪点,例如在 210°C 和 300°C 之间(根据国际标

准化组织 (ISO) 2592 的标准)。下表示出了该重油的一个或多个优选特征。

[0073] 表 1: 重油的典型特性

[0074]

特性	取值范围
在 15°C 下的密度, kg/m ³	700-1100, 优选 800-1000
硫含量, %	0.7-1.5, 优选 0.9-1.1
氯含量, %	0.005-0.1, 优选 0.01-0.06
机械杂质含量, %	0.1-0.2, 优选 0.13-0.15
水含量, %	2-15, 优选 5-11
乳剂含量, %	1-3, 优选 2.0-2.5
燃点, °C	30-50, 优选 34-40
在 40°C 下的动力学粘度, mm ² /s	7-13, 优选 9-11
酸值, mg KOH/g	3-6, 优选 4-5
焚烧残留物, %	0.01-0.05, 优选 0.02-0.04
碳化残留物, %	1-3, 优选 1.9-2.1

[0075] 通过根据本发明方法得到的重油可以用作增塑剂, 尤其是用作制造橡胶部件的增塑剂。应当指出, 通过该方法得到的重油类似于具有低“多环芳烃 (PAH)”含量的增塑剂, 尤其符合本领域法规最近的发展。

[0076] 在弹性体混合物的制造过程, 增塑剂尤其通过改善其粘度和流动性, 以促进弹性体混合物的实现。增塑剂还有助于改善硫化后的弹性体的机械性能。

[0077] 根据第四方面, 本发明还涉及一种组合物, 该组合物包含:

[0078] 如上定义的炭化物;

[0079] 至少一种弹性体;

[0080] 可能包含如上定义的重油。

[0081] 本发明涉及一种组合物, 该组合物包含:

[0082] 如上述定义的炭化物;

[0083] 至少一种弹性体。

[0084] 本发明涉及一种组合物, 该组合物包含:

[0085] 如上述定义的炭化物;

[0086] 至少一种弹性体;

[0087] 如上述定义的重油。

[0088] 这些组合物可用于橡胶工业的制造母料中。

[0089] “母料”指一种混合物,可以用作母料或用作经硫化制造橡胶部件最终配方中的组分。

[0090] “弹性体”指所有类型的合成橡胶和天然橡胶。所使用的弹性体优选是由三叶橡胶树 (HEVEA) 得到的天然橡胶、和 / 或苯乙烯与丁二烯的丁苯橡胶 (SBR) 共聚物。

[0091] 如上所示,根据本发明的炭化物通常含有足够量的硫,以进行橡胶的硫化。然而应当指出,在热解期间,最初包含于橡胶颗粒中的一部分硫以不同挥发性的有机分子的形式排除至气相产物中,仅有或多或少有意义的部分留在炭化物中。大多数情况下,炭化物中包含的硫足以进行硫化。在罕见的情况下,所得炭化物中硫含量不足,则可以通过在硫化前添加需要的硫、尤其是通过吹入粉末状硫来完成硫化。

[0092] 在使用根据本发明的炭化物的母料中,根据已知技术在其中添加硬脂酸作为硫化活性剂是有利的,还可以添加硫和 / 或氧化锌或二氧化钛。

[0093] 在一个优选实施例中,根据本发明的母料型组合物包含:

[0094] 50-150 重量份的炭化物;

[0095] 80-120 重量份的至少一种弹性体;以及

[0096] 可能包含 25-75 重量份的重油。

[0097] 在一个尤其优选的实施例中,根据本发明的母料型组合物包含:

[0098] 50-150 重量份的炭化物;

[0099] 大约 100 重量份的至少一种弹性体。

[0100] 在另一个尤其优选的实施例中,根据本发明的母料型组合物包含:

[0101] 50-150 重量份的炭化物;

[0102] 大约 100 重量份的至少一种弹性体;以及

[0103] 25-75 重量份的重油。

[0104] 弹性体可以是例如 SBR1500 系列或者 SBR1700 系列类型的弹性体。

[0105] 本发明还涉及一种用于制造母料的前述炭化物、前述重油、或者前述组合物的应用。

[0106] 根据第五方面,本发明还涉及一种适合根据以上定义的橡胶颗粒转化方法的设施。

[0107] 本发明涉及一种将橡胶颗粒转化为炭化物的设施;其中,该设施包括:热解壳体,设置有能够将壳体加热至 400°C -500°C 温度的外部加热装置;该热解壳体包括:

[0108] 第一入口,设置有橡胶颗粒导入装置;

[0109] 第二入口,设置有位于第一入口下游的液态水导入装置;

[0110] 第一出口,设置有与热解固体产物回收装置相连的热解固体产物排出装置;以及

[0111] 第二出口,设置有热解期间产生的气相产物排出装置。

[0112] “热解壳体”指在其中进行热解的封闭介质。该热解壳体优选是垂直的,以便设置有液态水导入装置的第二入口低于设置有橡胶颗粒导入装置的第一入口。因此,在热解期间橡胶颗粒转化为炭化物,该炭化材料沿反应器降至热解壳体的第二入口;而液态水到达第二入口,以“淬灭”热解反应。

[0113] 热解壳体设置有外部加热装置。因此,热并不是来自导入壳体内的产物(橡胶颗粒和水)。

[0114] 通过外部加热的方式加热热解壳体,以使热解壳体能够达到热解温度。热解壳体通常还包括中心轴,且中心轴通常也被加热。优选地,中心轴设置有搅拌桨叶。

[0115] 在一个特别实施例中,外部加热系统的热量至少部分来自于根据本发明方法得到的富化气和 / 或轻油的燃烧。

[0116] 有利地,设置在热解壳体第一入口的橡胶颗粒导入装置包括:与导入橡胶颗粒联合导入水的装置,以使导入的橡胶颗粒“变湿”。“联合导入”意为将橡胶颗粒和水一起导入。典型的橡胶颗粒导入装置包括其中包含倾斜螺旋蜗杆的管状部,以便能够将水 / 颗粒混合物带向第一入口。

[0117] 热解壳体包括设置有液态水导入装置的第二入口。大部分水通常是通过第二入口导入的。

[0118] 因此,水通过两个入口导入热解壳体:一方面经过第一入口与橡胶颗粒联合导入热解壳体,以使橡胶颗粒在导入热解壳体时是潮湿的;另一方面通过供水专用的第二入口导入。

[0119] 热解壳体上没有特定的过热蒸汽入口和 / 或出口装置。实际上,水以液态形式导入热解壳体内;其在热解期间热的作用下转变为蒸汽,以排除至气相产物中,从而通过气相产物排出装置排出。

[0120] 在一个实施例中的前述设施中,设置在热解壳体第一入口处的橡胶颗粒导入装置包括颗粒与水预混合设备,以能够得到基本上无空气的水与橡胶颗粒的预混合物。

[0121] 在一个特别实施例的前述设施中,设置在热解壳体第一入口处的橡胶颗粒导入装置包括颗粒与水预混合设备,以能够得到无空气的预混合物。

[0122] 如图 2 所示,预混合设备尤其是包含橡胶颗粒和水的圆锥形塔盘,且其下端连接至为热解壳体提供颗粒和水的倾斜螺旋蜗杆。

[0123] 有利地,该设备能够防止空气、因此也能够防止氧气进入热解壳体,从而使热解能够在缺氧环境中进行。

[0124] 在另一个实施例中,前述设施适用于将橡胶颗粒转化为炭化物,且产生重油。前述设施还包括与气相产物排出装置流体相连的分馏塔,能够分离沸点低于 300℃ 的气相产物的化合物。其中,分馏塔包括设置有重油回收装置的出口。

[0125] 在该实施例中,将离开热解壳体的气相产物导向分馏塔。

[0126] 因此,分馏塔能够将重油与气相产物中的其它组分分离开。

[0127] 在一个优选实施例中,分馏塔能够分离:

[0128] 所述气相产物中沸点高于 300℃ 的化合物,由此得到称为重油的第一液体组合物;

[0129] 所述气相产物中沸点高于环境温度但低于 300℃ 的化合物,由此得到称为轻油的第二液体组合物;

[0130] 所述气相产物中沸点低于环境温度的化合物,由此得到称为富化气的气体组合物;以及

[0131] 所述分馏塔包括:第一出口,设置有所述重油回收装置;第二出口,设置有所述轻油回收装置;第三出口,设置有所述富化气回收装置。

[0132] 在该实施例中,分馏塔能够分离气相产物的组分并将其离析成三相:塔顶部的富

化气、塔中部的轻油、以及塔底部的重油。富化气、轻油和重油在使用之前可以存储于贮存罐中。

[0133] 在一个优选实施例中,该设施包括与富化气流体相连的水冷却器,能够将水与富化气中的其它组分分离开。

[0134] 在一个特别优选的实施例中,该设施还包括液态水回收装置以及将回收的水重新注入热解壳体的装置。

[0135] 有利地,该实施例能够再循环水。因此,水导入热解壳体中且在其中转化为蒸汽。然后,蒸汽随气相产物从反应器中逸出。当气相产物在分馏塔中分离后,该蒸汽成为富化气的组分之一。水冷却器能够冷却水并将其与富化气中的其它组分分离开。然后,水通过水再循环器返回至热解壳体。

[0136] “分馏塔”指一种能够通过蒸馏分离气相产物所含组分的分离构件。

[0137] 根据本发明的设施的优点在于能量自足,即至少能够产生使该设施运行(尤其是加热热解壳体)所需的能量。

附图说明

[0138] 下面参照附图来说明该设施各种令人感兴趣的特征和实施例;其中:

[0139] 图 1 和图 2 为根据本发明的设施的图解。

[0140] 图 3 为实施以下实例所用设备的截面图。

具体实施方式

[0141] 图 1 中所示设施包括:

[0142] 热解壳体 10,设置有外部加热装置 20。其中,热解壳体 10 包括:

[0143] 第一入口 30,设置有橡胶颗粒导入装置 40;

[0144] 第二入口 50,设置有位于所述第一入口下游的液态水导入装置 60;

[0145] 第一出口 70,设置有与热解固体产物回收装置 90 相连的热解固体产物排出装置 80;

[0146] 第二出口 100,设置有热解期间产生的气相产物排出装置 110。

[0147] 外部加热装置 20 能够将壳体 10 加热至 400°C -500°C 的温度。

[0148] 通过壳体的第一入口 30 导入湿颗粒,通过壳体的第二入口 50 导入水。设置有水导入装置的第二入口 50 位于设置有颗粒导入装置的第一入口 30 的下游(即低于第一入口 30)。橡胶颗粒在向壳体底部运动的过程中发生热解反应,转化成炭化物。然后,由第二入口到达的液态水“淬灭”热解反应。

[0149] 热解是在热解壳体内完成的。

[0150] 在热解期间产生的气相产物通过第二出口 90 从壳体内排出。固体产物(炭化物)通过第一出口 70 从壳体内排出,以便最终被热解固体产物回收装置 90(例如,热解固体产物的贮存罐)回收。

[0151] 图 2 示出了包含热解壳体 10 且设置有外部加热装置 20 的设施(截面图),该设施包括:

[0152] 第一入口 30,设置有橡胶颗粒导入装置 40;其中,橡胶颗粒导入装置 40 包括:

- [0153] 管状部 120, 具有倾斜螺旋蜗杆 130, 以及
- [0154] 颗粒与水预混合设备 140 (尤其是圆锥形塔盘 150), 且其低端与管状部 120 相连;
- [0155] 第二入口 50, 设置有位于所述第一入口下游的液态水导入装置 60;
- [0156] 第一出口 70, 设置有与热解固体产物回收装置 90 相连的热解固体产物排出装置 80;
- [0157] 第二出口 100, 设置有热解期间产生的气相产物排出装置 110;
- [0158] 中心轴 160, 设置有搅拌桨叶 170。
- [0159] 具有倾斜螺旋蜗杆 130 的管状部 120 将水 / 颗粒混合物带向第一入口 30。
- [0160] 颗粒与水预混合设备 140 中包含橡胶颗粒和水, 能够得到基本上没有空气的水与橡胶颗粒的预混合物。
- [0161] 图 3 示出的设施 (截面图) 包括:
- [0162] 储存槽 180, 与热解壳体 10 相连;
- [0163] 热解壳体 10, 设置有外部加热装置 20; 其中, 热解壳体 10 包括:
- [0164] 第一入口 30, 设置有橡胶颗粒导入装置 40;
- [0165] 第二入口 50, 设置有位于所述第一入口 30 下游的液态水导入装置 60;
- [0166] 第一出口 70, 设置有与热解固体产物回收装置 90 相连的热解固体产物排出装置 80;
- [0167] 第二出口 100, 设置有热解期间产生的气相产物排出装置 110;
- [0168] 分馏塔 190, 与在热解壳体第二出口 100 处的橡胶颗粒热解期间产生的气相产物排出装置 110 流体相连; 其中分馏塔 190 包括:
- [0169] 第一出口 200, 设置有重油回收装置 210, 尤其是重油贮存罐;
- [0170] 第二出口 220, 设置有轻油回收装置 230, 尤其是轻油贮存罐;
- [0171] 第三出口 240;
- [0172] 液态水回收装置, 尤其是:
- [0173] 水冷却器 250, 通过第三出口 240 与分馏塔 190 的顶部流体相连, 且冷却器 250 设置有富化气回收装置 260, 尤其是富化气贮存罐,
- [0174] 水再循环器 270; 以及
- [0175] 将回收水重新注入热解壳体的装置 280。
- [0176] 储存槽 180 包含橡胶颗粒和水。
- [0177] 水冷却器 250 冷却来自分馏塔 190 顶部的富化气。
- [0178] 分馏塔 190 将热解气相产物的化合物分离成三相:
- [0179] 沸点高于 300°C 的气相产物的化合物, 由此得到称为重油的第一液体组合物, 该重油通过第一出口 200 从分馏塔中排出;
- [0180] 沸点高于环境温度但低于 300°C 的气相产物的化合物, 由此得到称为轻油的第二液体组合物, 该轻油通过第二出口 220 从分馏塔中排出;
- [0181] 沸点低于环境温度的气相产物的化合物, 由此得到称为富化气的气体组合物, 该富化气通过第三出口 240 从分馏塔中排出。
- [0182] 水再循环器 270 将来自富化气的水再循环至热解壳体 10。
- [0183] 实例

[0184] 实例 1

[0185] 将橡胶颗粒 (粒化为 1.0mm-4.0mm (织物 % : $\leq 1.5\%$ 、砂粒 : 1 %、金属 $\leq 0.1\%$)-ABC RECYCLING®) 和水分别以 2 千克 / 小时 (kg/h) 和 0.25 升 / 小时 (l/h) 的速度导入加热至 495°C 的热解壳体内。每小时回收 0.8kg 的炭化物。热解期间形成的气相产物分离成富化气 (0.3kg/h)、重油 (0.5kg/h) 和轻油 (0.4kg/h)。

[0186] 表 2 中对得到的半活性炭化物的特征与 N-330®炭烟的特征进行了比较 ; 其中, N-330®炭烟按照 ASTM 标准具有半活性炭黑的性质。

[0187] 表 2 : N-330®炭烟与所得炭化物的比较

[0188]

炭烟试验	标准	N-330®	半活性炭化物
碘值[g/kg]	ASTM D 1510	82.6	105.7
吸收值 (邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)), [cm ³ /100g]	ASTM D 2414	101.7	-
吸附值 (十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)), [m ² /g]	ASTM D 3765	81.7	84.7
着色强度, [%]	ASTM D 3265	102.1	59.2
在 125°C 干燥期间的重量损失, [%]	ASTM D 1509	0.15	0.75
灰分含量, [%]	ASTM D 1506	0.31	12.0
含硫量, [%]	ASTM D 1619	0.39	2.43

[0189] 可以看出, 所得炭化物中含有含量显著的可利用材料。

[0190] 根据本发明的炭化物具有高灰分含量 : 12%, 其中近一半是由氧化锌 (ZnO) 构成的 (表 3)。根据本发明的炭化物还包含显著量的硫。

[0191] 表 3 : 焚烧根据本发明炭化物所得到的灰分的组成

[0192]

组分	含量 [%]
Na ₂ O	0.486602
Li ₂ O	0.001213
K ₂ O	0.175399
ZnO	49.61224
Fe ₂ O ₃	1.34167
As ₂ O ₃	0.00225
CrO ₃	0.032389

Cd0	0.000218
Pb0	0.022657
Co0	0.182031
Ni0	0.009114
Cu0	0.088711
Hg0	6.55E-05
SiO ₂	29.9
Ca0	6.124958
Mg0	4.129356
Al ₂ O ₃	2.886896

[0193] 表 4 汇总了根据本发明方法得到的两个批次的重油的技术特征

[0194] 表 4 :根据本发明方法得到的两个批次的重油的技术特征

编号	特征	试验 1	试验 2
1	15℃时的密度, kg/m ³	917.2	920.5
2	含硫量, %	1.36	1.73
3	40℃时的动力学粘度, mm ² /s (玻璃毛细管粘度计)	63.8 (80℃)	29.6 (90℃)
4	失速点, ℃	10	28

[0197] 实例 2

[0198] 将实例 1 中得到的炭化物用作制造橡胶混合物的补强填料。更具体地, 混合物中用作橡胶补强填料的 N-330®炭烟的 50% 被炭化物所取代。

[0199] 表 5 详细对比了混合物 1 和混合物 2 的组成; 其中, 混合物 1 (对照) 包含作为补强填料的 100% 的 N-330®炭烟, 混合物 2 包含作为补强填料的 50% N-330®炭烟 / 50% 实例 1 的炭化物的混合物。

[0200] 表 5 :混合物 1 和混合物 2 的组成

[0201]

原材料	混合物 1	混合物 2
合成橡胶 (KER [®] N-29, 购自 Synthos Dwory [®])	53.1	53.1
合成橡胶 (KER [®] 8512, Synthos Dwory [®])	7.7	7.7
N-330 [®] 炭烟 (Bydgoskie Zaklady Przemyslu Gumowego "STOMIL" S.A.)	22.4	11.2
N-539 [®] 炭烟 (Bydgoskie Zaklady Przemyslu Gumowego "STOMIL" S.A.)	4.4	4.4
实例 1 中得到的炭化物	-	11.2
氧化锌 (锌白)	3.1	2.4
硬脂酸	0.8	0.8
二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD) 促进剂	0.1	0.1
正环己基-2-苯并噻唑磺酰胺 (CBS) 促进剂	1.3	1.3
硫磺粉	0.7	0.7
松香	0.4	0.4
Nytex [®] 油 (增塑剂)	6	6
高岭土	-	0.7

[0202] 表 6 汇总了硫化后得到的橡胶混合物的物理性能及机械性能。

[0203] 表 6 :混合物 1 (对照) 和混合物 2 的物理试验及机械试验的结果

[0204]

试验类型	混合物 1 (对照)	混合物 2
硬度(+5)[°Sh](邵氏 A 动态硬度试验仪 ASTM D 2240)	70	67
比重[吨/米 ³]或者密度	1.10	1.11
研磨性[mm ³](根据标准德国标准 (DIN) 53516 和法国标准 NF T46012, 在 1 十牛顿 (daN) 的载荷下)	111	124
撕裂强度[kN/m](带缺口的角度试管 (标准 NF T46-007))	10.7	11.3
抗拉强度[MPa](根据标准 NF T46002 (300% 模量))	19.4	20.5
相对于试管初始长度的相对延伸率或者破坏时的应变量[%]	547	700

[0205]

[0206] 包含 50% N-330[®]炭烟和 50% 本发明炭化物作为补强填料的橡胶混合物, 其性质与由包含 100% N-330[®]炭烟的母料得到的橡胶混合物相似。由于 N-330[®]炭烟是昂贵的产

品,因此使用炭化物取代所有或部分 N-330[®]炭烟从经济角度上是非常令人感兴趣的。

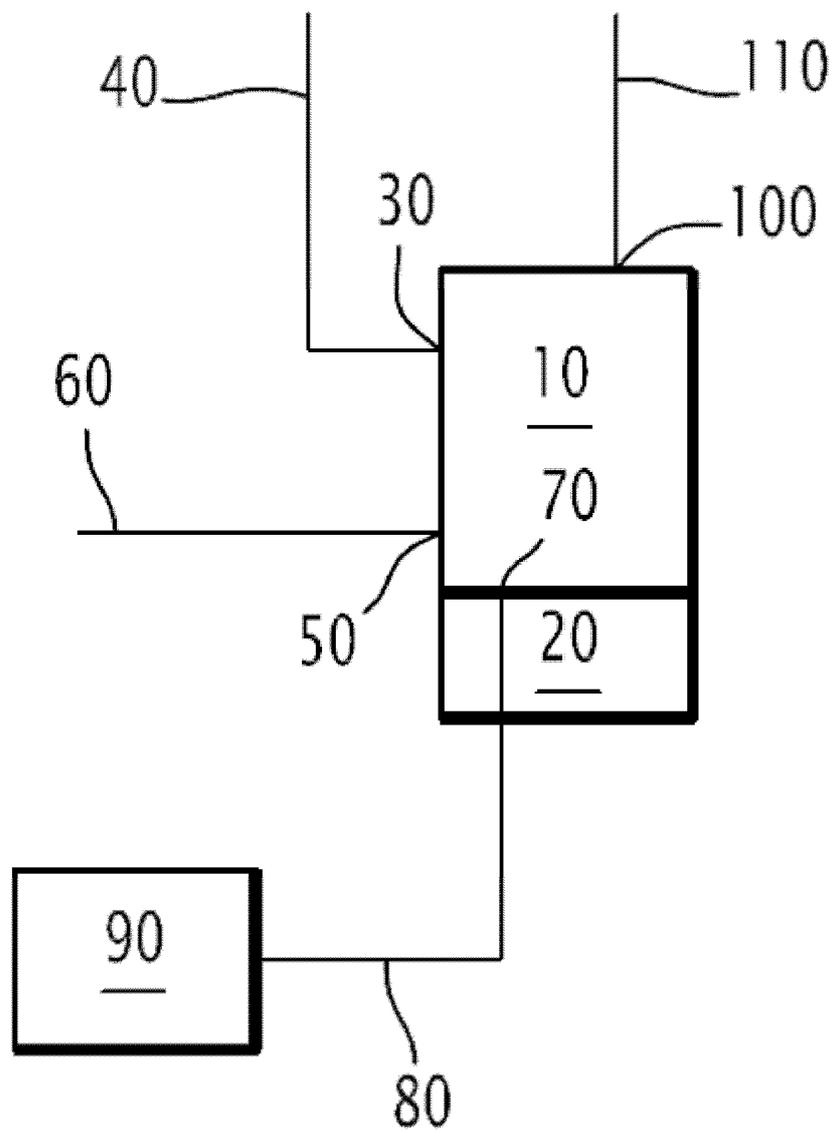


图 1

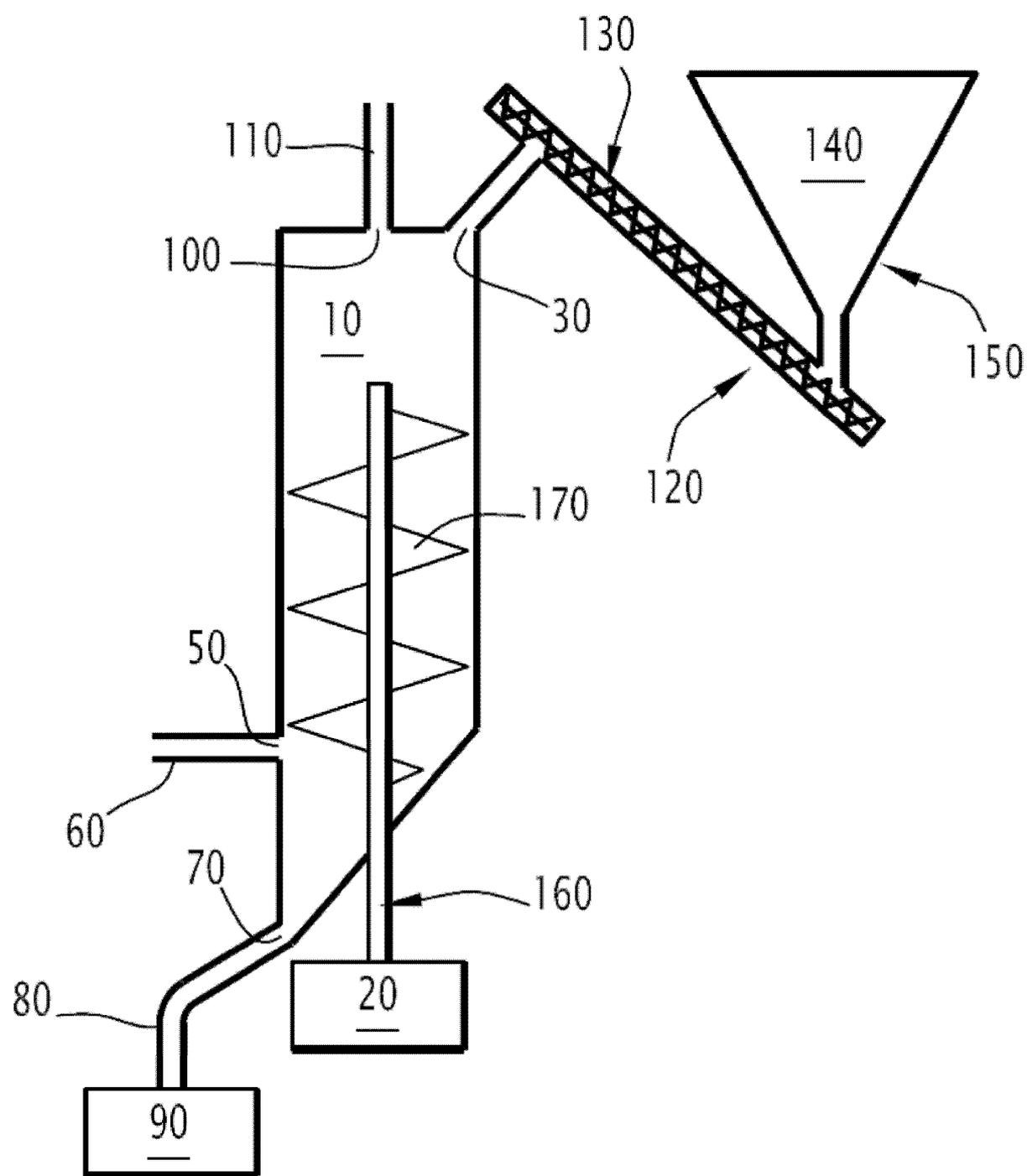


图 2

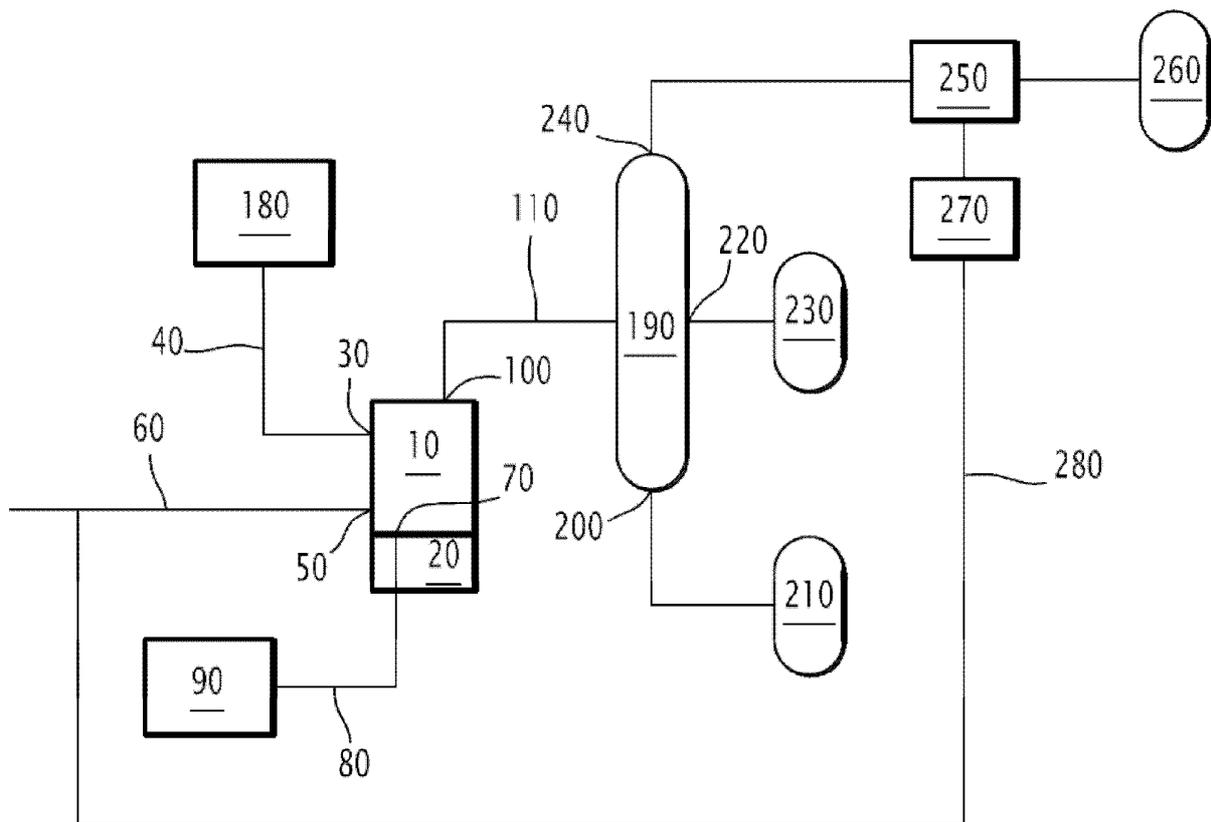


图 3