



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.19(51) Int. Cl. C08J 11/16 (2006.01)
C10B 53/07 (2006.01)
C10G 1/08 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.03.01

(54) СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ШИН

(31) 102021000004901

(72) Изобретатель:

(32) 2021.03.02

Маненти Флавио (IT)

(33) IT

(74) Представитель:

(86) PCT/IB2022/051799

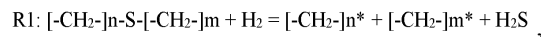
Махлина М.Г. (RU)

(87) WO 2022/185205 2022.09.09

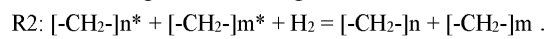
(71) Заявитель:

ПОЛИТЕКНИКО ДИ МИЛАНО (IT)

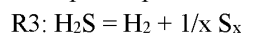
(57) Способ химической обработки отработанных шин, включающий следующие стадии: а) измельчение шин и удаление неорганического материала; б) расплавление материала, полученного на стадии а); с) девулканизация расплавленного материала, полученного на стадии б), в соответствии с реакцией R1



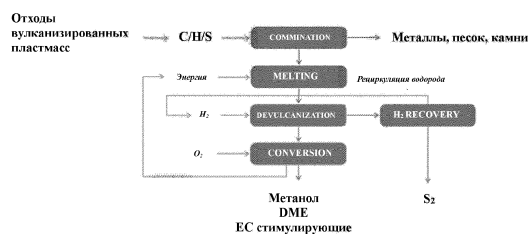
где m и n обозначают неидентичные длины макромолекул в пересчете на атомы углерода, а звездочка указывает на возможное присутствие по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности, причем указанная реакция R1 может быть связана с реакцией насыщения R2 указанной возможной по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности:



d) преобразование пластмасс, полученных на стадии с), в продукты, имеющие коммерческую ценность, при этом стадия с) проводится в присутствии катализаторов на основе оксида кобальта или оксида молибдена, возможно, на основе глинозема; и включает стадию расщепления сероводорода с образованием водорода и серы по реакции R3:



а образовавшийся водород возвращается на стадии с).



СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ШИН

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу и соответствующей системе для обработки шин и их химической переработки в продукты с высокой коммерческой ценностью.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Одной из основных проблем циркулярной экономики является переработка пластиковых отходов (plasmix). Plasmix представляет собой сложную смесь полимеров различной природы и происхождения, в основном линейно-разветвленных, таких как полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП), и с пониженным содержанием ароматических полимеров, таких как полистирол (ПС) и полиэтилентерефталат (ПЭТ). В иных случаях в состав plasmix могут входить хлорированные пластики (поливинилхлорид, ПВХ), поликарбонаты (ПК) или полиамиды (например, полиметилметакрилат, ПММА), а также другие виды пластиков и отходы различных видов, такие как металлы, песок или камни. Пример возможного состава приведен в следующей таблице

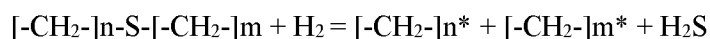
Таблица 1. Композиция plasmix (источник COREPLA).

Полимер	% масс./масс.
ПЭ	40-50
ПП	20-30
ПС	10-20
ПЭТ	5-10
ПВХ	2-5
ДРУГИЕ	5-15

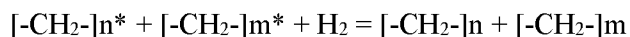
В настоящее время такие пластмассы перерабатываются в основном механическим способом, что, однако, снижает их стоимость и ограничивает применение. По этим причинам известны также некоторые химические способы, включающие операции пиролиза, проводимые в отсутствие кислорода, или газификации, проводимые в отсутствие кислорода. Однако такие технологии химической переработки имеют ограничения для различных областей применения.

В частности, известные способы не позволяют проводить химическую переработку шин

устойчивым, экономичным и эффективным образом. Причины этого кроются в значительном присутствии серы, используемой в процессе вулканизации шин. В процессах термохимической переработки, таких как пиролиз и газификация, а также в каталитических процессах сера вытекает из вулканизированных матриц в основном в виде H₂S. Поэтому известные технологии очистки, во-первых, имеют проблемы безопасности для операторов и окружающей среды, поскольку H₂S подавляет назальные сенсоры уже в малых количествах (порядка 100 ppm), а в гораздо больших количествах становится смертельно опасным для человека. Во-вторых, такие процессы сопряжены с проблемами управления образующимся H₂S, который является энергоемким веществом и выделяется в виде газа при реакции со значительным количеством водорода по следующему механизму реакции:



где m и n представляют собой неидентичные длины макромолекул в пересчете на атомы углерода, а звездочка указывает на возможную ненасыщенность (двойная связь -C=C-). Кроме того, для удаления серы требуется одна молекула водорода на каждый «мостиковый» атом серы между двумя углеводородными макромолекулами или между двумя частями одной макромолекулы. Иногда возможная ненасыщенность в свою очередь насыщается дополнительной молекулой водорода:



с дополнительными потерями водорода и значительным влиянием на затраты и окружающую среду (если водород не имеет экологически чистого происхождения).

В связи с этим возникает потребность в экономически удобном способе переработки полимерных материалов, получаемых из отходов шин, позволяющем минимизировать количество нежелательных продуктов, а также превращать эти полимерные материалы в коммерческие продукты с высокой стоимостью, способствующие развитию циркулярной экономики, без каких-либо затрат на потребление водорода.

Примеры известных способов, относящихся к процессам девулканизации, описаны в документах US 2006116431 A1 и US 2020181372 A1. В частности, документ US4200611631 предусматривает добавление после измельчения и перед стадией девулканизации растворителя для набухания и прекурсора катализатора девулканизации резины.

Что касается US372, то здесь описывается дальнейший процесс девулканизации терморезактивной резины, полученной путем смешивания измельченной резины и термопластичного полимера, антидеграданта, защищающего основную цепь (т.е. стерически затрудненных фенолов, хинонов, алкилфениламинов, диалкилфенилендиаминов,

алкиларилфенилендиаминов и полимеризованного триметилхинолина, которые предотвращают дальнейшую деградацию полимеров), усилителя прочности сырого материала и промотора девулканизации, т.е, оксид металла на основе неорганического материала в сочетании с реагентами для блокирования концевых групп.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

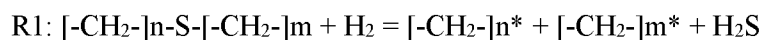
Для решения вышеуказанных проблем были разработаны способ и соответствующая система, позволяющие осуществлять химическую переработку шин, обеспечивая их высокоэффективную переработку в химические продукты с высокой добавленной стоимостью, а также сокращая количество образующихся отходов и обеспечивая высокую степень безопасности.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ химической обработки отработанных шин, включающий в себя следующие стадии:

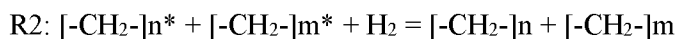
а) измельчение шин и удаление неорганического материала;

б) расплавление материала, полученного на стадии а), при температуре выше 200°C, предпочтительно выше 250°C;

с) девулканизация расплавленного материала, полученного на стадии б), в соответствии с реакцией R1



где m и n обозначают неидентичные длины макромолекул в пересчете на атомы углерода, а звездочка указывает на возможное присутствие по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности, при температуре от 300 до 400°C, при давлении от 10 до 150 бар, указанная реакция R1 может проводиться в присутствии реакции насыщения R2 указанной возможной по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности:



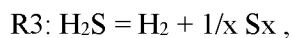
д) преобразование пластмасс, полученных на стадии с), в продукты, имеющие коммерческую ценность, выбранные из:

Данный способ характеризуется тем, что:

стадия (с)

- проводится в присутствии катализаторов на основе оксида кобальта или оксида молибдена, возможно, на основе глинозема;
- и включает стадию термического, каталитического или электрохимического расщепления сероводорода с получением водорода и серы в соответствии с

реакцией R3:



а образовавшийся водород возвращается на стадию с);

Продукты, имеющие коммерческую ценность, полученные на стадии d), выбираются из:

- линейных или разветвленных легких или высококипящих насыщенных или ненасыщенных, парафиновых или нафтеновых/ароматических углеводородов (процессы пиролиза);
- сингаз с различными соотношениями S (H_2 над CO и CO_2) при одновременном присутствии легких углеводородов и олефинов;
- химические вещества с высокой добавленной стоимостью, такие как: метанол, диметиловый эфир, уксусная кислота, которые могут быть использованы в процессах химического синтеза (в основном при газификации) и/или риформинга (в основном при пиролизе).

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1: блок-схема способа и соответствующих узлов установки, в которой возможен такой способ в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 2: блок-схема способа и соответствующих узлов установки, в которой возможен такой способ в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 3: блок-схема способа и соответствующих узлов установки, в которой возможен такой способ в соответствии с третьим вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 4: блок-схема способа и соответствующих узлов установки, в которой возможен такой способ в соответствии с четвертым вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 5: блок-схема способа и соответствующих узлов установки, в которой возможен такой способ в соответствии с пятым вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 6: блок-схема способа и соответствующих узлов установки, в которой возможен такой способ в соответствии с шестым вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 7: блок-схема одного из вариантов осуществления печи, в которой происходит термическое расщепление сероводорода в способе согласно настоящему изобретению;

Фигура 8: блок-схема второго варианта печи для проведения реакции термического расщепления сероводорода в способе согласно настоящему изобретению;

Фигура 9: блок-схема стадии термического расщепления сероводорода способа согласно настоящему изобретению;

Фигура 10: блок-схема одного из вариантов осуществления печи, в которой происходит каталитическое расщепление водорода;

Фигура 11: блок-схема стадии каталитического расщепления водорода способа согласно настоящему изобретению;

Фигура 12: блок-схема установки, в которой осуществляется стадия d) способа по настоящему изобретению, и в которой указанная стадия d) включает газификацию девулканизированного полимера, гидрирование указанного полимера, паровой риформинг или риформинг метана, причем все эти операции осуществляются за счет сжигания десульфуризованного полимера;

Фигура 13: изображение второго варианта установки, в которой осуществляется стадия d) способа по изобретению, в соответствии со способами эксплуатации, показанными на фигуре 12;

Фигура 14: блок-схема третьего варианта установки, в которой осуществляется стадия d) способа по изобретению, в соответствии со способами работы, приведенными в описании фигуры 12;

Фигура 15: блок-схема четвертого варианта установки, в которой осуществляется стадия d) способа по изобретению, в соответствии со способами, показанными в описании фигуры 12;

Фигура 16: блок-схема установки для осуществления стадии способа в соответствии с пятым вариантом осуществления настоящего изобретения;

Фигура 17: блок-схема установки для осуществления способа в соответствии с пятым вариантом осуществления настоящего изобретения.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Для целей настоящего изобретения определение «способ, включающий» не исключает наличия дополнительных стадий, помимо стадии, явно указанной после такого определения.

Определение «Способ, состоящий» и «состоящий из» исключает наличие дополнительных стадий, помимо явно указанных.

Таким образом, с помощью способа по изобретению можно получить ценные продукты, такие как:

- линейные или разветвленные легко- или высококипящие насыщенные или ненасыщенные, парафиновые или нефтеновые/ароматические углеводороды (процессы пиролиза);
- сингаз с различными соотношениями S (H_2 над CO и CO_2) при одновременном присутствии легких углеводородов и олефинов;

- химические продукты с высокой добавленной стоимостью, такие как: метанол, диметиловый эфир, уксусная кислота при соответствующем сочетании с процессами химического синтеза (в основном для газификации) и/или риформинга (в основном для процессов пиролиза).

Способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет удалять серу из вулканизированных пластмасс, как из шин, так и из других материалов, подготавливать обессеренные отходы пластмасс для химической регенерации и использовать водород, получаемый при термическом расщеплении сероводорода, образующегося в реакции десульфуризации.

Способ в соответствии с настоящим изобретением также позволяет рекуперировать энергию для самообеспечения начальных стадий предварительной обработки вулканизированного пластика (плавление и дегалогенирование).

Для целей настоящего изобретения под определение *plasmix* с соответствующим содержанием серы могут подпадать отработанные шины. Пример химического состава шин приведен в таблице ниже.

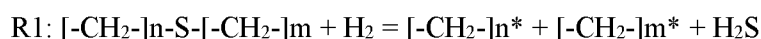
Компонент	%вс.
Каучук (натуральный или синтетический)	41
Добавки (сажа, мел...)	30
Армирующие волокна (нейлон, вискоза, металл)	15
Пластификаторы (масла, смолы)	6
Вулканизаторы (сера, оксид цинка)	6
Противостаритель	2

Другими словами, на элементарном уровне шины можно представить как смесь углерода, водорода и серы (C/H/S, как показано на фигурах 1-6).

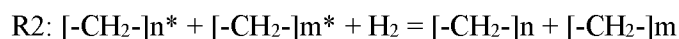
Способ включает в себя первую стадию а) измельчения шин, обозначаемый на фигурах 1-6 как *COMMINATION*. Вулканизированный пластик шин измельчается с помощью систем, известных специалистам в данной области. На этой стадии а) также удаляется присутствующий в пластике неорганический материал, который может вызвать нарушения на последующих стадиях способа. Среди неорганических материалов, например, могут быть остатки песка, стекла, металлов, камней и т.д.

Процесс включает последующую стадию b) плавления материала, полученного на стадии a), в частности, вулканизированного пластика, очищенного от неорганических остатков, обозначенных на фигурах символом MELTING. Пластик, полученный на стадии a), подается в плавильную машину, способную плавить его при температуре выше 200°C, предпочтительно выше 250°C.

Процесс включает последующую стадию c) девулканизации расплавленного материала, полученного на стадии b). Такая девулканизация происходит в соответствии с реакцией R1:



где m и n обозначают неидентичные длины макромолекул в пересчете на атомы углерода, а звездочка указывает на возможное наличие по крайней мере одной олефиновой ненасыщенности. Возможно, реакция R1 связана с реакцией насыщения R2 по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности:



Предпочтительно на стадии c) суспензионный реагент, состоящий из пластмасс и дополненный катализатором, подвергается реакции с водородом.

Используемый катализатор должен быть устойчив к отравлению серой и серосодержащими органическими соединениями и выдерживать присутствие легких и тяжелых парафиновых, нафтеновых или ароматических углеводородов.

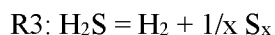
Катализаторы, используемые на стадии c), выбираются из оксида кобальта или оксида молибдена, возможно, на основе глинозема.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, стадия c) проводится при температуре от 300 до 350°C и давлении от 50 до 100 бар. Указанный диапазон температур был выбран для того, чтобы способствовать активации катализаторов, избегая при этом значительной деградации полимерных цепей (и предотвращая образование высоких концентраций углеводородов вместе с утечкой H₂S). Что касается диапазонов давлений, то они, напротив, благоприятствуют гидрогенизации в зависимости от повышения давления.

Стадия c) осуществляется в гомогенном или гетерогенном реакторе с неподвижным или подвижным слоем (псевдооживленным или тянущим).

Таким образом, в процессе девулканизации на стадии c) образуется H₂S, который, согласно настоящему изобретению, превращается в серу и водород, а последний рециркулирует на ту же самую стадию девулканизации c).

Эта стадия также называется расщеплением, которое протекает по схеме реакции R3



показанной на фигурах 1-6, с H₂ RECOVERY или SACS или SATS.

Полученные таким образом продукты могут быть использованы повторно. В частности, образовавшийся водород повторно используется на стадии с). Вместо этого полученная сера может быть обработана и использована в других установках (например, для новой вулканизации, производства серной кислоты).

В предпочтительном варианте элементарная сера может быть отделена от водорода путем конденсации.

В случае, если в результате реакции расщепления присутствует непрореагировавший H₂S, он может быть отделен процессами умягчения, а водород возвращается на стадию с).

Кроме того, непрореагировавший H₂S может быть возвращен в блок регенерации водорода для полного восстановления. В случае небольшого количества H₂S, присутствующего в потоке водорода, выходящего со ступени расщепления, возможна рециркуляция этого же потока на ступени с). Следует отметить, что низкие процентные содержания входящего H₂S не оказывают существенного влияния на выход продукта и на сопутствующие операции.

Таким образом, после соответствующей первоначальной подачи водорода на стадию с), например, с помощью баллонов, изобретение способно выйти на самоокупаемость, решая одну из основных проблем химической девулканизации - потребление большого количества водорода.

В предпочтительном варианте осуществления реакция расщепления R3 протекает термически или может быть катализована. Следует отметить, что реакция расщепления R3 может также осуществляться электрохимическим способом.

В частности, настоящее изобретение имеет несколько вариантов осуществления, как показано на фигурах, в которых стадия расщепления и относительного извлечения водорода осуществляется следующими технологиями:

- SATS (Sulphidric Acid Thermal Splitting), способной осуществлять реакцию R3 термическим путем и отделять водород, подлежащий рециркуляции, от элементарной серы и любого непрореагировавшего H₂S. Данная технология является предметом международной патентной заявки WO2020/234708 A1;

- SACS (Sulfidric Acid Catalytic Splitting), способный осуществлять реакцию R3 каталитически и отделять рециркулируемый водород от элементарной серы и непрореагировавшего H₂S. Данная технология является предметом международной патентной заявки WO 2020/234709 A1.

В случае, когда реакция расщепления R3 протекает по типу термического SATS (фигуры 7, 8 и 9), она осуществляется в печи 1, состоящей из радиационной зоны 2 и конвективной зоны 3. Печь также содержит первый 4 и второй 5 наборы трубок, в которых проходят по меньшей мере два разделенных технологических потока газа А и В соответственно. Следует отметить, что первый набор трубок 4 снабжен катализатором, а второй набор трубок 5 изготовлен из материала, устойчивого к воздействию кислых газов.

Печь 1 устроена таким образом, что первый технологический поток А входит в печь 1 из конвективной зоны 3 и, проходя через первый набор трубок 4, выходит из радиационной зоны 2. В качестве альтернативы, первый технологический поток А поступает в печь 1 из радиационной зоны 2 и, проходя через первый набор трубок 4, выходит из радиационной зоны 2. Вместо этого второй технологический поток В поступает в печь 1 из конвективной зоны 3 или из радиационной зоны 2 и, проходя через второй набор трубок 5, выходит из печи 1 из радиационной зоны 3. Более подробно, второй поток В, поступающий в печь, состоит из сероводорода, проходящего через второй набор трубок 5, где в излучающей зоне 2 происходит реакция R3 (SATS), а поток А, состоящий из метана и воды, проходит через первый набор трубок 4, причем первый набор трубок представляет собой трубный пучок, заполненный катализатором и расположенный в излучающей зоне 2, где происходит реакция R4 (SMR: Steam Methane Reformer).

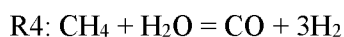


Предпочтительно, реакция R3 протекает в диапазонах предпочтительных температур и давлений, описанных в вышеупомянутом документе WO2020/234708 A1.

В случае, когда реакция расщепления R3 имеет каталитический тип SACS (фигуры 10 и 11), она осуществляется в печи, состоящей из радиационной зоны 2' и конвективной зоны 3'. Печь также содержит первый 4' и второй 5' наборы трубок, в которых проходят два разделенных газовых технологических потока А' и В' соответственно. В частности, второй набор трубок 5' изготовлен из материала, устойчивого к воздействию кислых газов, и снабжен катализатором.

Печь 1' устроена таким образом, что первый технологический поток А' входит в печь 1' из конвективной зоны 3' и, проходя через первый набор трубок 4', выходит из этой печи из излучающей зоны 2'. В качестве альтернативы, первый технологический поток А' поступает в печь 1' из радиационной зоны 2' и, проходя через первый набор трубок 4', выходит из печи из радиационной зоны 2'. Вместо этого технологический поток В', проходя через второй набор трубок 5', поступает в печь 1' из конвективной зоны 3' и выходит из печи 1' из конвективной

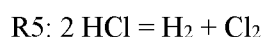
зоны 3'. Следует отметить, что второй поток В', содержащий H₂S, проходит во второй набор трубок 5', где в конвективной зоне 3' осуществляется реакция R3 (SACS). Вместо этого поток А', состоящий из метана и воды, проходит через первый комплект трубок 4', состоящий из трубного пучка, заполненного катализатором и расположенного вблизи излучающей зоны 2'. В первом наборе трубок 4' проводится реакция R4 (SMR)



Предпочтительно, реакцию R3 проводят в предпочтительных диапазонах давлений и температур, указанных в WO 2020/234709 А1.

Для целей настоящего изобретения следует отметить, что печь 1, 1' включает верхнюю конвективную зону 3', в которой теплообмен происходит за счет конвекции. Нижняя часть, определяемая зоной излучения, 2', включает топку с одной или несколькими вертикальными и/или горизонтальными горелками, сконфигурированными для излучения наборов труб. Конвективная зона, в которую поступает технологический поток, нагревается конвекцией за счет отходящих газов, образующихся в лучистой зоне в результате сгорания горючих газов. Таким образом, входной газовый технологический поток проходит стадию предварительного нагрева.

В предпочтительном варианте, если в шинных компаундах или в девулканизируемом пластике присутствует незначительное количество (несколько процентов) ПВХ, процесс может включать стадию b') дегалогенирования, обозначенный на фигурах как DE-HALOGENATION (фигуры 4, 5 и 6). Такая стадия b'), введенная в процесс после стадии плавления b) и перед стадией девулканизации c), позволяет работать с пластиками с высоким содержанием ПВХ. Предпочтительно стадию b') представляет собой стадию дехлорирования с образованием соляной кислоты по реакции R5



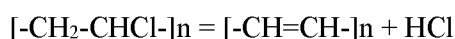
Такая стадия проводится в случае необходимости химической переработки шинной резины с отходами пластмасс обычного типа (plasmix).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения стадия b') предпочтительно является гомогенной некаталитической.

Предпочтительно стадия b') проводится при температуре от 300 до 350°C при времени нахождения более 3 минут, предпочтительно от 5 до 10 минут. Таким образом, при использовании температурного диапазона, аналогичного температуре на стадии c), удается избежать выраженной термической деструкции макромолекул пластика и обеспечить выход HCl из жидкой фазы в виде газа без чрезмерного выделения углеводородов.

Более предпочтительно, давление на стадии b') может быть значительно ниже давления, ожидаемого на стадии девулканизации c), и составляет 1 бар или чуть выше, или несколько бар. По этим причинам ниже по потоку от дегалогенатора, в котором происходит стадия b'), необходимо предусмотреть систему перекачки расплавленных и дегалогенированных пластмасс для доведения жидкости до рабочих давлений девулканизатора (10-150 бар), в котором происходит стадия c). Рабочие температуры стадии b'), а также предыдущей и последующей стадий делают расплавленные пластики очень текучими и не очень вязкими, что позволяет существенно экономить эксплуатационные расходы на перекачку. Следует отметить, что предпочтительными являются температуры ближе к 350 °С.

На стадии b') не происходит заметного выделения серы и сернистых соединений из-за отсутствия специфического катализатора, а также водорода. Отсутствует также выраженная термическая деструкция полимерных цепей. Выделение газообразной HCl происходит по следующей реакции:



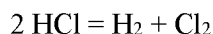
Рекуперация HCl в отдельном блоке позволяет использовать в конструкции оборудования ценные материалы, ограниченные таким блоком, со значительной экономией. Извлеченная из пластмасс и разделенная по фазам HCl затем очищается до требуемого рынком качества. Несмотря на невысокую рыночную стоимость, она представляет собой дополнительный технологический продукт.

Следует отметить, что стадия дегалогенирования b') становится необходимым в тех случаях, когда требуется химическая конверсия шинного пластика вместе с классическим plasmix (фигуры 5 и 6), который содержит 2-4% поливинилхлорида (ПВХ). Поэтому в этом случае plasmix подается в плавильный аппарат на стадии плавления b). Более конкретно, невулканизированный пластик может подаваться в плавильную печь вместе с вулканизированным пластиком и последовательно проходить из дегалогенатора для удаления соляной кислоты, а затем в девулканизатор, т.е. проходить стадии b') и c).

Согласно альтернативному варианту осуществления, стадии b') и c) с соответствующими дегалогенизаторами и девулканизаторами могут быть расположены на параллельных линиях и стекать по ним в единый предварительно смешанный поток перед стадией преобразования d), подробно описанной ниже. В случае, когда смесь невулканизированных пластмасс не содержит галогенов в значительных количествах, можно подавать поток непосредственно перед блоком, где происходит стадия конверсии d), после плавления в дополнительной плавильной печи. Такое решение позволяет сократить объемы,

задействованные на стадии с), а также в блоке девулканизации.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, HCl, предпочтительно выделенный на стадии b'), подвергается электролизу с получением водорода, который добавляется на стадии с), и Cl₂ (фигура 6). В частности, предусматривается электрифицированная интеграция для гидролиза HCl. Таким образом, можно дополнительно повысить рыночную стоимость продукции, а также увеличить доступность/производство водорода. Следует отметить, что гидролиз HCl происходит с меньшими энергетическими затратами, чем электролиз воды по реакции:



Известно, что блок электролиза является особенно энергоемким, хотя и в меньшей степени для хлора по отношению к воде, однако обычно небольшое количество HCl по отношению к скорости протекания процесса позволяет легко интегрировать энергию в возобновляемые системы (например, фотоэлектрические и ветровые). Таким образом, процесс позволяет получать хорошие выходы продуктов при низких затратах.

Как и предполагалось, способ согласно настоящему изобретению включает стадию d) преобразования пластмасс, полученных на стадии с), в продукты, имеющие коммерческую ценность. Химическая конверсия, осуществляемая на стадии d), включает получение расплавленного потока пластика, очищенного от фракции серы и, соответственно, освобожденного от катализатора девулканизации. Такая расплавленная смесь далее нагревается до температуры более 350°C, предпочтительно до температуры более 400°C и, что более предпочтительно, особенно для сокращения времени пребывания и рабочего объема, до температуры более 450°C. Согласно альтернативным вариантам осуществления изобретения, используемые температуры могут быть выше 450°C в случае систем кислородной газификации (окси-газификации) или газификации, в которые включен поток кислорода или смесь кислорода (например, воздух или обогащенный воздух) или оксигенированных молекул (например, CO₂, пар).

Продукты, выходящие из стадии d) и соответствующего конверсионного блока, представляют собой продукты, имеющие коммерческую ценность, такие как:

- линейные или разветвленные легко- или высококипящие насыщенные или ненасыщенные, парафиновые или нафтеновые/ароматические углеводороды (процессы пиролиза);
- сингаз с различными соотношениями S (H₂ над CO и CO₂) при одновременном присутствии легких углеводородов и олефинов;

- химические продукты с высокой добавленной стоимостью, такие как: метанол, диметиловый эфир, уксусная кислота при соответствующем сочетании с процессами химического синтеза (в основном для газификации) и/или риформинга (в основном для процессов пиролиза).

Кроме того, следует отметить, что в зависимости от температуры получаемых продуктов горячий поток может быть использован в качестве энергетической интеграции на предыдущих стадиях плавления, дегалогенирования, а в некоторых случаях и девулканизации. В частности, интеграция энергии происходит на тех стадиях, где требуется нагрев.

Стадия преобразования может быть выполнена в соответствии с различными режимами работы, которые могут быть объединены с вышеупомянутыми режимами работы SATS и SACS. В частности, стадия d) может быть выполнена путем:

- газификации, обозначенной на фигуре 2 как GASIFORMING. Другими словами, конверсионная система, характеризующаяся газификацией, сопряженной с гидрированием и риформингом, способна преобразовывать смеси пластиковых отходов в сингаз и, соответственно, в водород, метанол или диметиловый эфир. Такая технология является предметом международной патентной заявки WO2021/019433 A1;

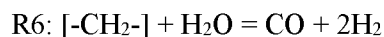
- пиролиз, обозначенный на фигуре 3 как PLASBREAKER, другими словами, процесс, в котором конечной стадией является пиролиз в жидкой фазе, способный преобразовать пластмассы в (частично) гидрофинизированные смазочные основы и водород. Такая технология является предметом итальянской патентной заявки № 102020 000019951.

Следует отметить, что если для газификации необходим кислород, то пиролиз осуществляется без первоначальной подачи кислорода. Еще одно различие между двумя типами конверсии заключается в температуре выхода продуктов. В частности, в случае пиролиза температура 400-500°C, а в системах газофазного пиролиза и до 700°C, позволяет рекуперировать энергию на стадии плавления b), используя тепловую энергию стоков для плавления пластика. В случае газификации температура продуктов находится в более широком диапазоне (750-1100°C), что позволяет увеличить рекуперацию энергии за счет передачи потока горячих продуктов, например, в блок разделения, а затем в блок плавления или непосредственно в блок плавления. Кроме того, в случае, если при газификации образуется поток продукта с большей энтальпией, его можно использовать и для блока дегалогенирования, а также для предыдущих блоков.

В соответствии с предпочтительным вариантом, показанным на фигуре 2, стадия конверсии осуществляется в соответствии со следующими стадиями, особенно в тех случаях,

когда коммерческим продуктом, который необходимо получить, является сингаз, возможно, связанный с высшими углеводородами:

А) газификация предварительно обработанных полимеров по следующей реакционной схеме R6:

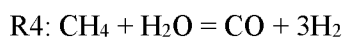


В) гидрирование указанных полимеров, предварительно обработанных высшими углеводородами и метаном, с использованием водорода, полученного в R6, по следующей реакционной схеме R7:



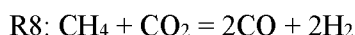
где n представляет собой целое число от 1 до 3, причем указанная реакция R7 может быть совмещена с реакциями образования олигомеров и олефинов;

С) паровой риформинг метана по реакции R4:



и, возможно:

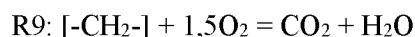
Д) реакция парового риформинга метана по следующей реакционной схеме R8:



В частности, такие стадии выполняются в установке 10, 20, 30, 40, 50, показанной на фигурах 12-16. Такая установка, а также связанные с ней стадии подробно описаны в международной патентной заявке на GASIFORMING, о которой сообщалось выше, и по этой причине ниже подробно не описываются. Установка 10, 20, 30, 40, 50 состоит из секции газификации 11, 21, 31, 41, 51 и секции риформинга 12, 22, 32, 42, 52, включающей трубный пучок 13, 23, 33, 43, 53, снабженный катализатором. В частности:

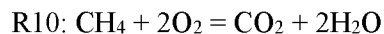
i) секция газификации 11, 21, 31 и секция риформинга 12, 22, 32 являются частью единого реакционного блока 10, 20, 30, либо секция газификации 41, 51 и секция риформинга 42, 52 представляют собой два взаимно физически различных реакционных блока 40, 50.

ii) секция газификации 11, 21 или реакционный блок 41 обеспечивают энергетическую поддержку соответствующей секции риформинга 12, 22 или реакционному блоку 42 за счет экзотермической реакции горения R9



или альтернативно:

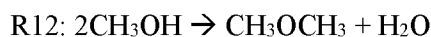
секция 32, блок реактивного риформинга 52, обеспечивает энергетическую поддержку соответствующей секции 31 или блоку реактивной газификации 51 за счет экзотермической реакции R10:



Если в способе согласно настоящему изобретению на стадии d) необходимо получить химическое вещество с высокой добавленной стоимостью, то в качестве исходного материала используют сингаз, который превращают в метанол по следующей реакции R11:



В дальнейшем, если необходимо получить диметиловый эфир, метанол превращают в диметиловый эфир по реакции R12



Диметиловый эфир может быть получен и прямым синтезом из сингаза, а не только дегидратацией метанола.

Если необходимо получить уксусную кислоту, то ее получают по реакции R13:



В соответствии с предпочтительным вариантом, показанным на фигуре 3, в котором проводится стадия d), система конверсии характеризуется пиролизом PLASBREAKER. В этом случае стадия d) проводится в отсутствие кислорода при температуре от 410 до 500°C и времени пребывания >5 минут и ≤ 20 минут, при этом продукты реакции включают в основном низкокипящие углеводороды и в меньшей степени водород, нефть, бензин, реактивное топливо, газойли, тяжелые масла, остатки. Следует отметить, что стадия d) конверсии соответствует стадии c), описанной в соответствующей итальянской патентной заявке и осуществляемой в THERMAL REACTOR, показанном на фигуре 17 настоящей патентной заявки.

Предпочтительно, реактор, в котором проводится стадия d) в соответствии с настоящим вариантом реализации изобретения, представляет собой трубчатый реактор, снабженный множеством многоступенчатых трубок.

Другим объектом настоящего изобретения является система, сконфигурированная для осуществления описанного выше способа. Как уже упоминалось в описании, каждая стадия способа осуществляется в отдельном блоке, имеющем конструктивные особенности, способные выдерживать температуры стадий и относительное выделение продуктов различных реакций. Каждый блок находится в жидкостном сообщении с блоком, в котором осуществляется следующая стадия процесса. Более подробно, установка включает в себя:

- блок измельчения COMMINATION, где проходит стадия a),
- блок плавления или плавильный блок MELTING, в котором проходит стадия b). Такой блок сконфигурирован для приема измельченного материала и, возможно, plasmix на входе;

- блок возможного дегалогенирования DE-HALOGENATION, в котором происходит стадия b'), находящийся в текучем сообщении с блоком MELTING;

- блок электролиза ELECTROLYSIS, возможно, присутствующий в случае наличия блока дегалогенирования DE-HALOGENATION. Такой блок электролиза ELECTROLYSIS находится в сообщении по текучей среде с блоком дегалогенирования DE-HALOGENATION;

- блок девулканизации DEVULCANIZATION, сообщающийся по текучей среде с блоком плавления ПЛАВЛЕНИЕ или, если он присутствует, с блоком дегалогенирования DE-HALOGENATION;

- блок разделения H₂ RECOVERY, SATS, SACS, сообщающийся по текучей среде с блоком дегалогенирования DE-HALOGENATION для приема H₂S и последующей передачи H₂ в блок дегалогенирования DEVULCANIZATION. Следует отметить, что при наличии блока электролиза ELECTROLYSIS находится в сообщении с блоком дегалогенирования DEVULCANIZATION для отправки H₂, полученного вместе с блоком расщепления H₂ RECOVERY, SATS, SACS;

- блок конверсии CONVERSION, PLASBREAKER или GASFORMING, сообщающийся с блоком дегалогенирования DE-HALOGENATION для приема расплавленного пластика. Конверсионный блок CONVERSION, PLASBREAKER или GASFORMING может иметь трубный пучок и соответствующие теплообменники для использования тепловой энергии продуктов конверсии в блоке плавления, дегалогенирования и/или расщепления.

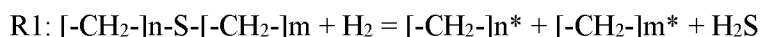
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ химической обработки отработанных шин, включающий:

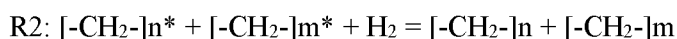
а) измельчение шин и удаление неорганического материала;

б) расплавление материала, полученного на стадии а);

с) девулканизация расплавленного материала, полученного на стадии б), в соответствии с реакцией R1



где m и n обозначают неидентичные длины макромолекул в пересчете на атомы углерода, а звездочка указывает на возможное присутствие по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности, при температуре от 300 до 400°C, давлении от 10 до 150 бар, причем указанная реакция R1 может быть связана с реакцией насыщения R2 указанной возможной по меньшей мере одной олефиновой ненасыщенности:

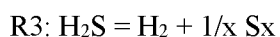


д) преобразование пластмасс, полученных на стадии с), в продукты, имеющие коммерческую ценность,

при этом стадия с):

проводится в присутствии катализаторов на основе оксида кобальта или оксида молибдена, возможно, на основе глинозема;

включает стадию термического, каталитического или электрохимического расщепления сероводорода с получением водорода и серы в соответствии с реакцией R3:



а образовавшийся водород возвращается на стадию с);

коммерческие продукты, полученные на стадии д), выбираются из:

- линейных или разветвленных легких и высококипящих насыщенных или ненасыщенных: углеводородов, парафиновых или нефтяных/ароматических углеводородов;

- сингаз с различным соотношением S H₂/CO или H₂/CO₂ при одновременном присутствии легких углеводородов или олефинов;

- химические вещества с высокой добавленной стоимостью, выбранные из метанола, диметилового эфира, уксусной кислоты.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадия с) проводится при температуре от 300 до 350°C под давлением от 10 до 150 бар, более предпочтительно от 50 до 100 бар.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что стадия с) осуществляется в гомогенном или гетерогенном реакторе с неподвижным или подвижным слоем (псевдооживленным или

тянущим).

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что при термическом типе реакции расщепления ее проводят в печи, включающей:

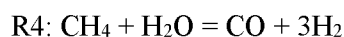
- радиационную зону (2) и конвективную зону (3),

- первый (4) и второй (5) ряды трубок, в которых проходят по меньшей мере два разделенных технологических потока газа (А) и (В) соответственно, причем первый ряд трубок (4) снабжен катализатором, а второй ряд трубок (5) изготовлен из материала, устойчивого к воздействию кислых газов, где

- первый технологический поток (А) входит в печь (1) из конвективной зоны (3) и, проходя через первый ряд трубок (4), выходит из печи из радиационной зоны (2), или, в качестве альтернативы, первый технологический поток (А) входит в печь (1) из радиационной зоны (2) и, проходя через первый ряд трубок (4), выходит из радиационной зоны (2);

- второй технологический поток (В) поступает в печь (1) из конвективной зоны (3) или из радиационной зоны (2) и, проходя через второй ряд трубок (5), выходит из печи (1) из радиационной зоны (3),

при этом поток (В), поступающий в печь, состоит из сероводорода, проходящего через указанный второй ряд трубок (5), где в излучающей зоне (2) происходит реакция R3 (SATS), а поток (А), состоящий из метана и воды, проходит через указанный первый ряд трубок (4), причем первый ряд трубок представляет собой трубный пучок, заполненный катализатором и расположенный в излучающей зоне (2), где происходит реакция R4 (SMR)



5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что при каталитическом типе реакции расщепления ее проводят в печи (1'), включающей:

- радиационную зону 2',

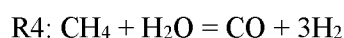
- конвективную зону 3'.

- первый (4') и второй набор трубок (5'), в которых проходят два разделенных технологических потока газа (А') и (В') соответственно, причем второй набор трубок (5') изготовлен из материала, устойчивого к кислым газам, и снабжен катализатором, в которой:

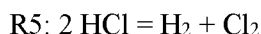
- первый технологический поток (А') входит в печь (1') из конвективной зоны (3') и, проходя через первый ряд трубок (4'), выходит из печи из излучающей зоны (2'), или, в качестве альтернативы, первый технологический поток (А') входит в печь (1') из излучающей зоны (2') и, проходя через первый ряд трубок (4), выходит из печи из излучающей зоны (2');

• указанный технологический поток (В'), входящий в печь (1') из конвективной зоны (3'), проходящий через второй ряд трубок (5') и выходящий из печи (1') из конвективной зоны (3'), и при этом:

второй поток (В'), состоящий из H₂S, проходит во втором ряду трубок (5'), где в конвективной зоне (3') осуществляется реакция R3 (SACS); а поток (А'), состоящий из метана и воды, проходит через первый ряд трубок (4'), причем первый ряд трубок представляет собой трубный пучок, заполненный катализатором и расположенный в излучающей зоне (2'), где осуществляется реакция R4 (SMR)



6. Способ по любому из пп. 1-5, включающий после стадии плавления б) и перед стадией девулканизации с) стадию дегалогенирования б'), предпочтительно дехлорирования, с образованием соляной кислоты по реакции R5



если требуется химическая переработка шинной резины с отходами пластмасс обычного типа (plasmix).

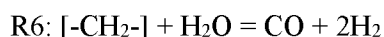
7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что дегалогенирование проводят при температуре от 300 до 350°C при времени пребывания более 3 минут, предпочтительно от 5 до 10 минут.

8. Способ по п. 6 или 7, отличающийся тем, что plasmix подается в плавильный аппарат на стадии б) плавления.

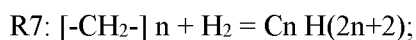
9. Способ по любому из пп. 6-8, отличающийся тем, что HCl подвергается электролизу с получением водорода, который добавляется на стадии с), и Cl₂.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что, когда получаемый коммерческий продукт представляет собой сингаз, возможно, связанный с высшими углеводородами, олигомерами и олефинами, стадия d) включает:

А) газификацию предварительно обработанных полимеров в соответствии со следующей реакционной схемой R6:



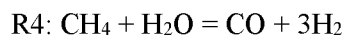
В) гидрирование указанных полимеров, предварительно обработанных высшими углеводородами и метаном, с использованием водорода, полученного в реакции R6, по следующей реакционной схеме R7:



где n представляет собой целое число от 1 до 3, причем указанная реакция R7 может быть

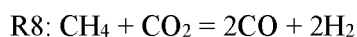
совмещена с реакциями образования олигомеров и олефинов;

С) паровой риформинг метана по реакции R4:



и, возможно:

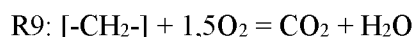
D) реакция парового риформинга метана по следующей реакционной схеме R8:



указанный процесс осуществляется в установке (10), (20), (30), (40), (50), включающей секцию газификации (11), (21), (31), (41), (51) и секцию риформинга (12), (22), (32), (42), (52), состоящую из трубного пучка (13), (23), (33), (43), (53), снабженного катализатором, при этом:

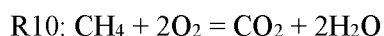
i) секция газификации (11), (21), (31), и секция риформинга (12), (22), (32), являются частью одного реакционного блока (10), (20), (30), или секция газификации (41), (51) и секция риформинга (42), (52) являются двумя взаимно физически различными реакционными блоками (40), (50).

ii) секция газификации (11), (21) или реакционный блок (41) обеспечивают энергетическую поддержку соответствующей секции риформинга (12), (22) или реакционного блока (42) за счет экзотермической реакции горения R9



или альтернативно:

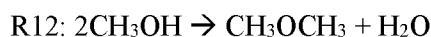
секция (32), блок реактивного риформинга (52), обеспечивает энергетическую поддержку соответствующей секции (31) или блоку реактивной газификации (51) за счет экзотермической реакции R10



11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что сингаз конвертируют в метанол по реакционной схеме R11:



12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что метанол преобразуется в диметилэфир по реакционной схеме R12:



13. Способ по п. 11, отличающийся тем, что уксусную кислоту получают по схеме R13:



14. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что стадия d) проводится в отсутствие кислорода при температуре от 410°C до 500°C и времени пребывания >5 минут и ≤ 20 минут, при этом продукты реакции включают в основном низкокипящие углеводороды и в

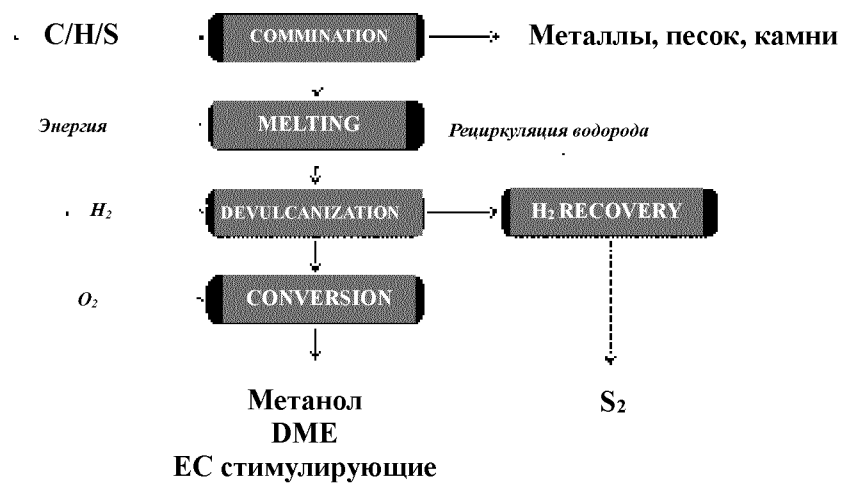
меньшей степени водород, нефть, бензин, реактивное топливо, газойли, тяжелые масла, остатки.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что реактор, в котором выполняется стадия d), представляет собой трубчатый реактор, оснащенный множеством многоходовых трубок.

16. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что диметиловый эфир может быть также получен прямым синтезом из сингаза.

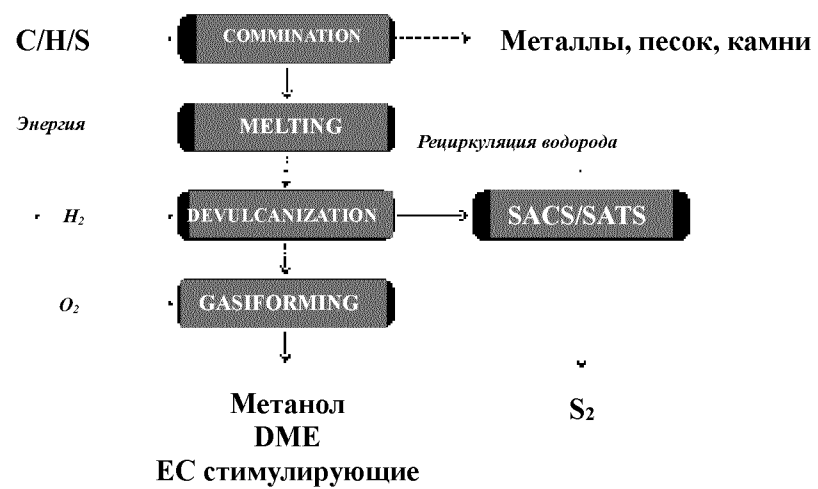
Отходы
вулканизированных
пластмасс

Фиг. 1

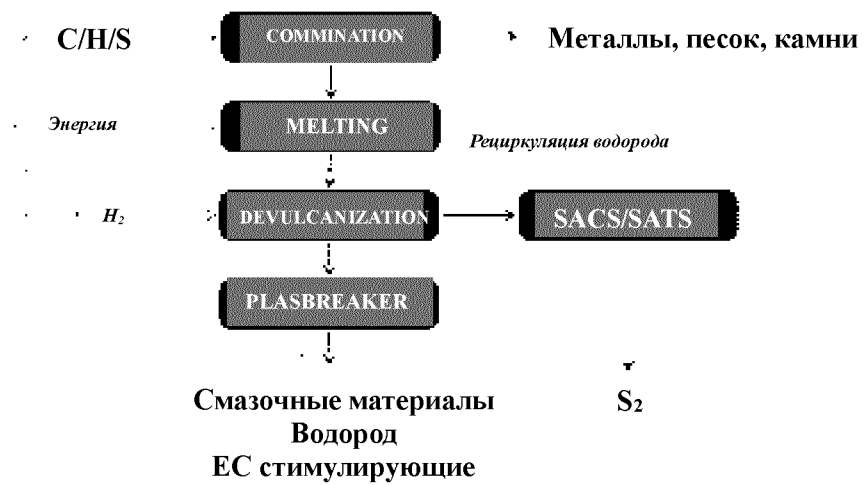


Отходы
вулканизированных
пластмасс

Фиг. 2



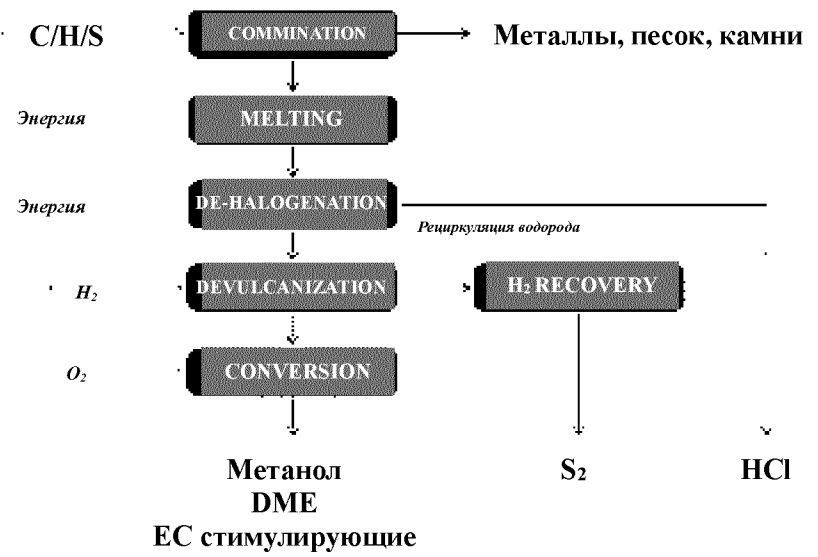
Отходы
вулканизированных
пластмасс



Фиг. 3

**Отходы
вулканизированных
пластмасс**

Фиг. 4



Отходы вулканизированных пластмасс

C/H/S

COMMINATION

Металлы, песок, камни

Энергия

MELTING

Отходы невулканизированных пластмасс

Энергия

DE-HALOGENATION

Рециркуляция водорода

H₂

DEVULCANIZATION

H₂ RECOVERY

O₂

CONVERSION

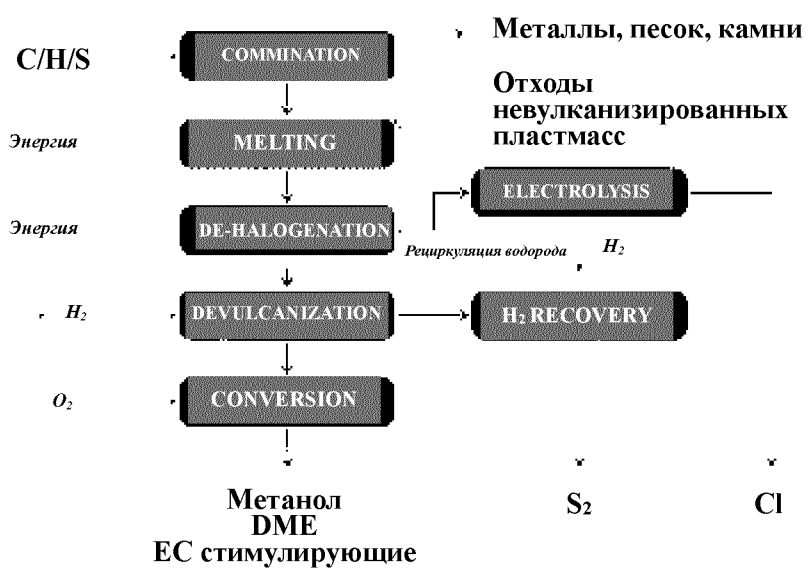
Метанол
DME
ЕС стимулирующие

S₂

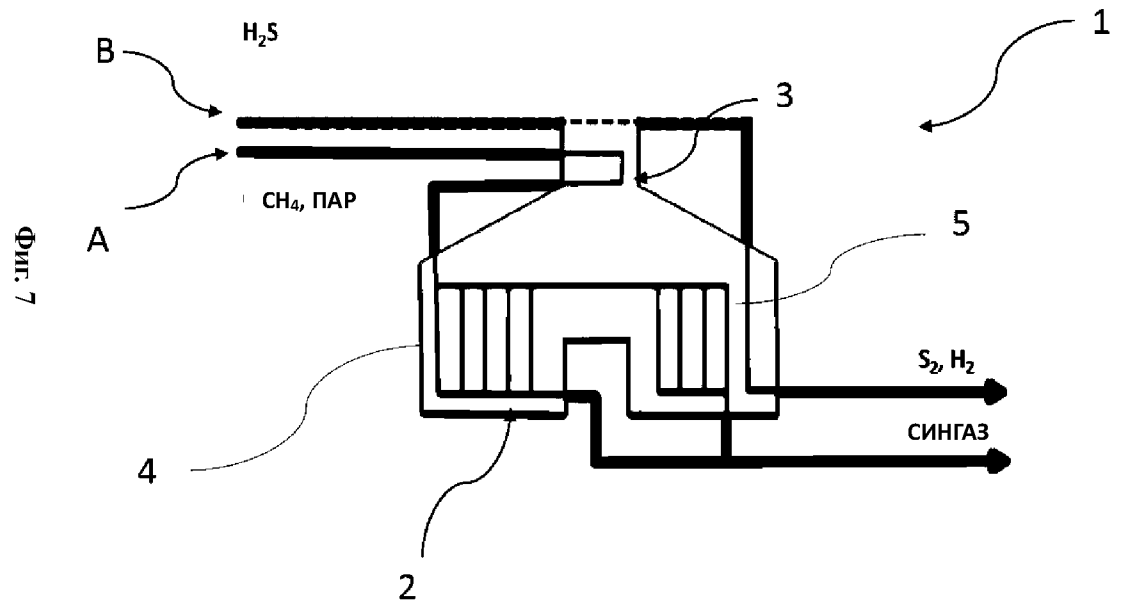
HCl

Фиг. 5

Отходы вулканизированных пластмасс

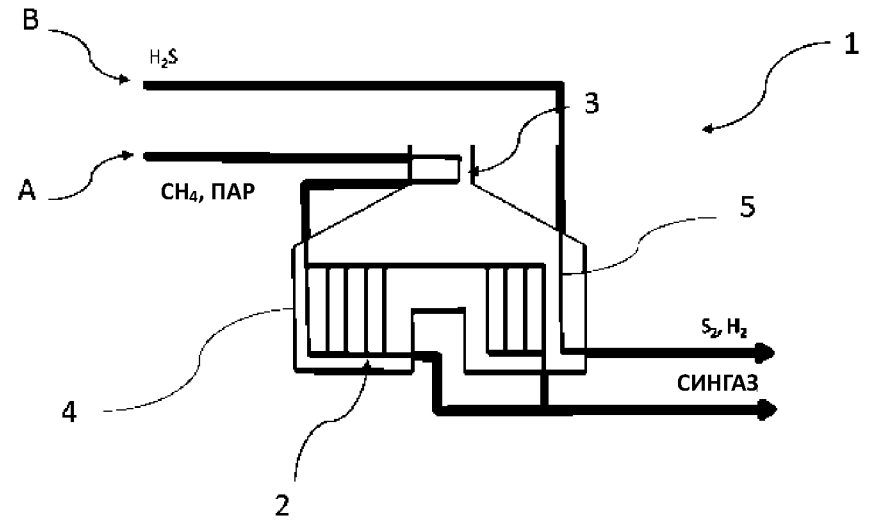


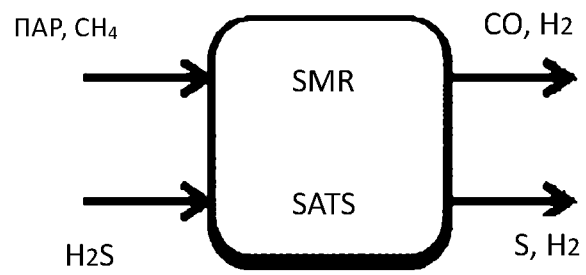
Фиг. 6



Фиг. 7

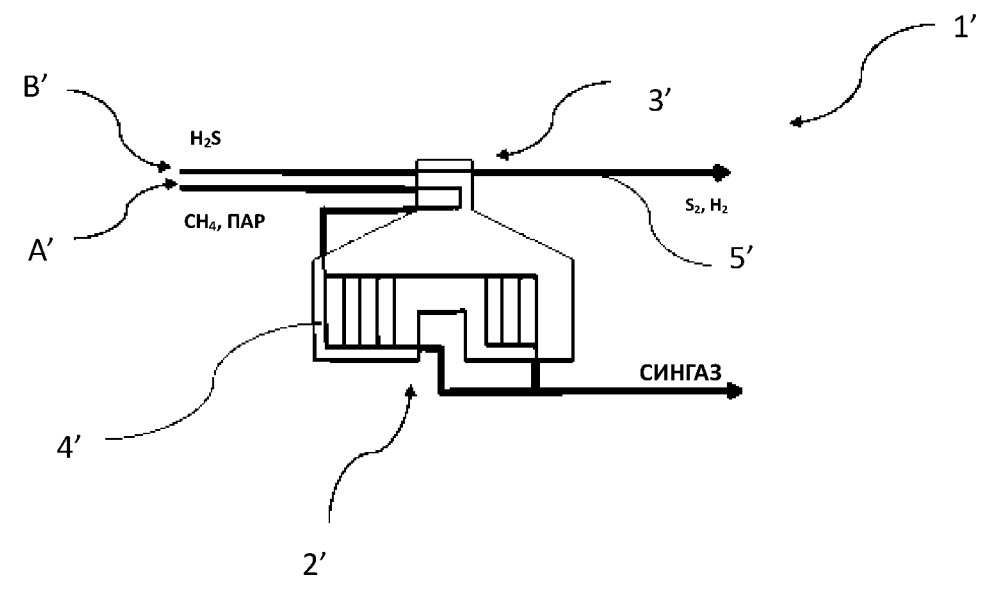
Фиг. 8

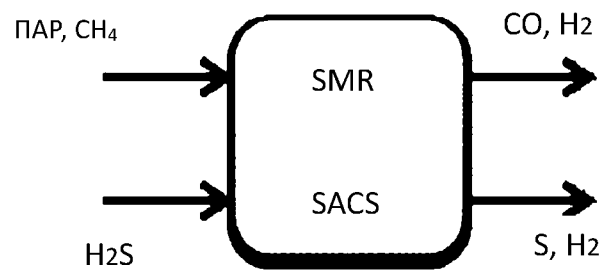




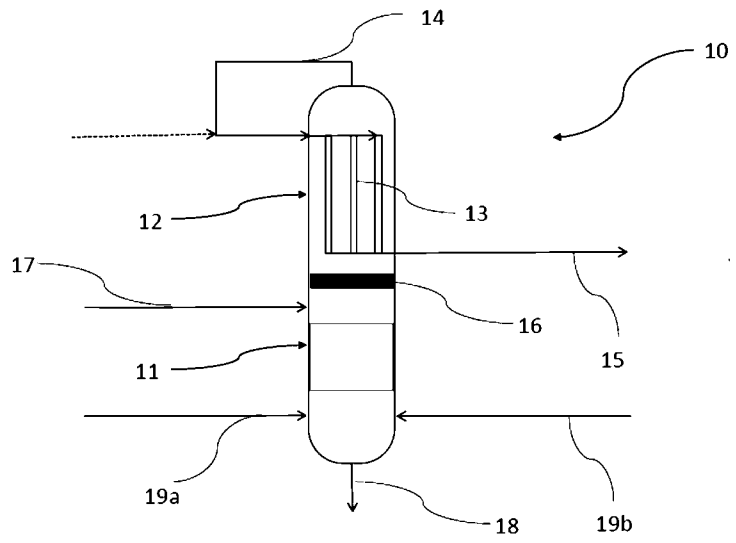
Фиг. 9

Фиг. 10

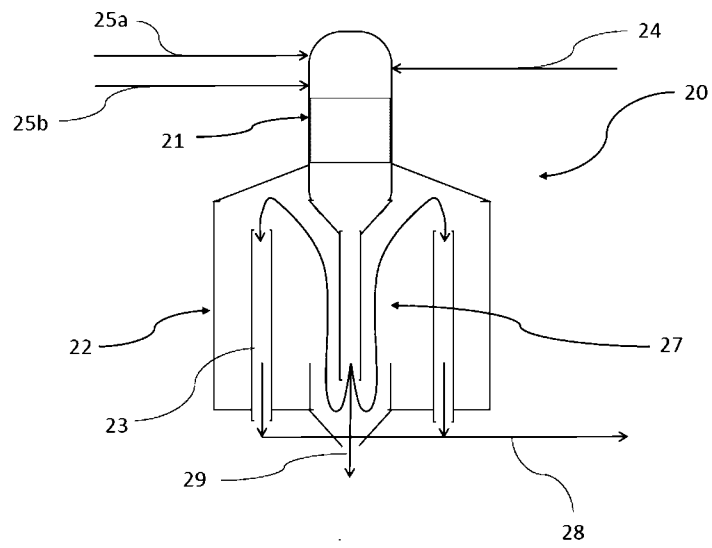




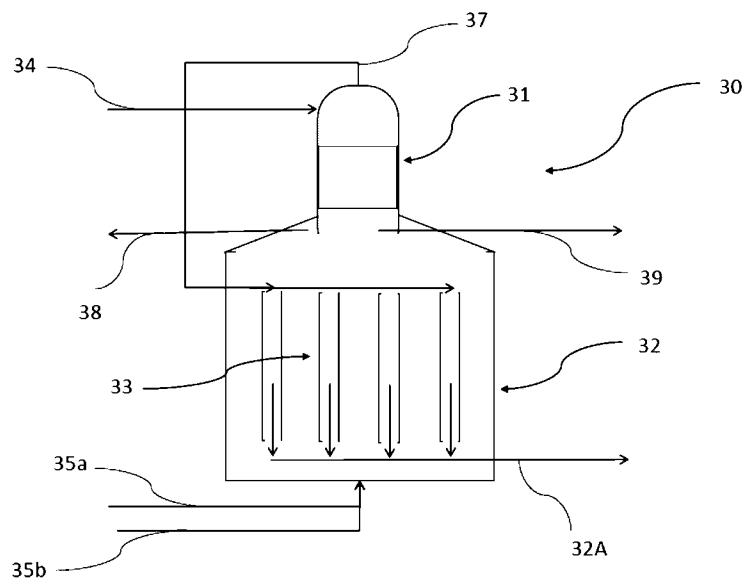
Фиг. 11



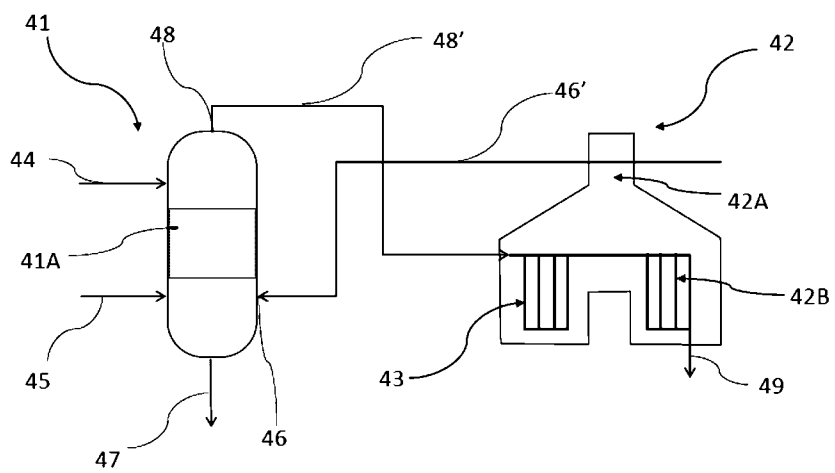
Фиг. 12



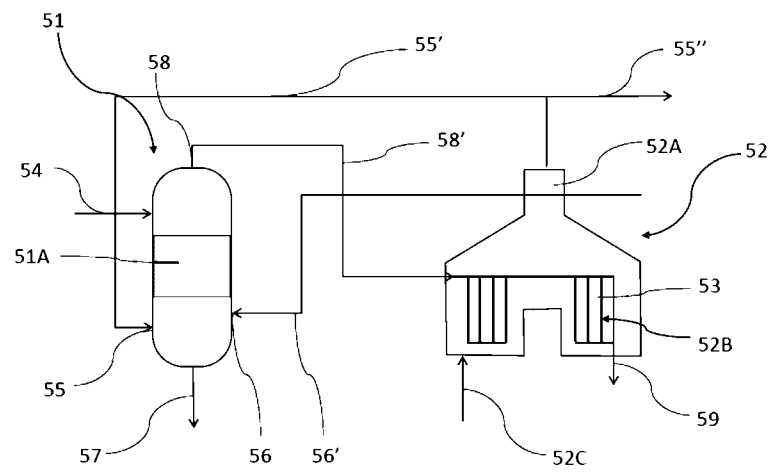
Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15



Фиг. 16

Фиг. 17

