



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02810980.5

[43] 公开日 2004年7月14日

[11] 公开号 CN 1513046A

[22] 申请日 2002.6.6 [21] 申请号 02810980.5
 [30] 优先权
 [32] 2001.6.7 [33] CA [31] 2,350,634
 [86] 国际申请 PCT/CA2002/000839 2002.6.6
 [87] 国际公布 WO2002/099011 英 2002.12.12
 [85] 进入国家阶段日期 2003.11.28
 [71] 申请人 理查德·鲍奇安
 地址 加拿大魁北克
 共同申请人 吉勒斯·特伦布莱
 [72] 发明人 理查德·鲍奇安 吉勒斯·特伦布莱

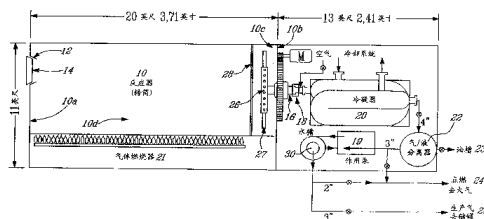
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 缺氧热分解工艺和清除密封容器中氧气的方法

[57] 摘要

本申请公开了从密封容器内部清除氧气的方法和装置以及这种方法中使用的清除剂。这里用含烃原料在密封容器内部热分解的改进间歇工艺和装置说明了这种方法。根据本发明，改进的间歇工艺包括，1) 将含烃原料装入到反应器并密封反应器，2) 从所述反应器清除或排出氧气，和 3) 将所述反应器加热到预定温度以便得到分解产物，改进为清除步骤中包括在密封反应器前向反应器内装入嗜酸溶液，并将密封反应器内部加热到预定温度，以促使嗜酸溶液将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。清除剂可为例如这里描述的嗜酸溶液。使用本发明的方法，可有效地处理原料如橡胶、烯类聚合物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物、合成纤维、家庭废弃物、生物医学废弃物、动物废弃物和植物或其它种类的含烃原料及其混合物。



1. 一种从密封容器内清除氧气的方法，所述容器带有气体排出部件，所述方法包括将装有嗜酸溶液的容器的内部加热到预定温度，以促使嗜酸溶液将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。
- 5
2. 权利要求 1 的方法，还包括收集通过所述气体排出部件排出的气体的步骤。
3. 权利要求 1 的方法，其中所述容器为反应器。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述预定温度至少为 100℃。
- 10
5. 权利要求 1 的方法，其中所述嗜酸溶液包括：对于所述反应器内存在的每 4 摩尔的气态氧(O₂)，比例为 10 摩尔的水(H₂O)和比例为 4 摩尔的醇，该醇选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物。
6. 权利要求 5 的方法，其中所述嗜酸溶液还包括 20%(v/v)或更少的选自具有 6 和 7 个碳原子的烃及其混合物的短链烃，和 2%(v/v)或更少的非离子表面活性剂。
- 15
7. 权利要求 1 的方法，其中所述嗜酸溶液包括：
- a) 水；
- b) 醇，其选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物；
- c) 短链烃，其选自具有 6 和 7 个碳原子的烃及其混合物；和
- 20
- d) 非离子表面活性剂，其中所述非离子表面活性剂为聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯。
8. 权利要求 7 的方法，其中水的比例为 50-60%(v/v)。
9. 权利要求 7 的方法，其中所述醇的比例为 30-40%(v/v)。
10. 权利要求 7 的方法，其中所述短链烃的比例为 0-20%(v/v)。
- 25
11. 权利要求 7 的方法，其中所述非离子表面活性剂的比例为 0-2%(v/v)。
12. 含烃原料在密封反应器内热分解的间歇工艺，所述反应器装有气体排出部件，所述工艺包括以下步骤：
- a) 将含烃原料装入到反应器并密封反应器；
- 30
- b) 从所述反应器清除氧气；和
- c) 将所述反应器加热到预定温度以便得到分解产物，

其中改进为清除步骤中包括在密封反应器前向反应器内装入嗜酸溶液，并将密封反应器内部加热到最初预定的温度，以促使嗜酸溶液将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。

5 13. 权利要求 12 中限定的间歇工艺，其中所述工艺包括回收所述分解产物。

14. 权利要求 12 中限定的间歇工艺，其中所述最初预定的温度至少为 100°C。

10 15. 权利要求 12 中限定的间歇工艺，其中所述嗜酸溶液包括：对于所述反应器内存在的每 4 摩尔的气态氧(O₂)，比例为 10 摩尔的水(H₂O)和比例为 4 摩尔的醇，该醇选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物。

16. 权利要求 15 中限定的间歇工艺，其中所述嗜酸溶液还包括 20%(v/v) 或更少的选自具有 6 和 7 个碳原子的烃及其混合物的短链烃，和 2%(v/v) 或更少的非离子表面活性剂。

15 17. 权利要求 12 中限定的间歇工艺，其中所述含烃原料选自交通工具轮胎、橡胶材料、烯类聚合物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物、合成纤维、家庭废弃物、动物废弃物、生物医学废弃物和植物及其混合物。

18. 权利要求 12 中限定的间歇工艺，其中所述嗜酸溶液包括：
a) 水；
b) 醇，其选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物；
20 c) 短链烃，其选自具有 6 和 7 个碳原子的烃及其混合物；和
d) 非离子表面活性剂，其中所述非离子表面活性剂为聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯。

19. 权利要求 18 中限定的间歇工艺，其中水的比例为 50-60%(v/v)。

20. 权利要求 18 中限定的间歇工艺，其中所述醇的比例为 30-40%(v/v)。

25 21. 权利要求 18 中限定的间歇工艺，其中所述短链烃的比例为 0-20%(v/v)。

22. 权利要求 18 中限定的间歇工艺，其中所述非离子表面活性剂的比例为 0-2%(v/v)。

30 23. 一种从密封容器内清除或排出氧气的方法，所述容器带有气体排出部件，所述方法包括将装有清除剂的容器的内部加热到预定温度，以促使清除剂将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。

24. 权利要求 22 的方法，还包括收集通过所述气体排出部件排出的冷凝气体。
25. 权利要求 22 的方法，其中所述容器为反应器。
26. 权利要求 22 的方法，其中所述清除剂选自固体清除剂、液体清除剂及其混合物。
27. 权利要求 22 的方法，其中所述预定温度相当于所述清除剂变为气体的温度。
28. 含烃原料在密封反应器内热分解的间歇工艺，所述反应器装有气体排出部件，所述工艺包括以下步骤：
- 10 a) 将含烃原料装入到反应器内并密封反应器；
- b) 从所述反应器清除氧气；和
- c) 将所述反应器加热到预定温度以便得到分解产物，
- 其中改进为清除步骤中包括在密封反应器前向反应器内装入清除剂，并将密封反应器内部加热到最初预定的温度，以促使清除剂将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。
- 15 29. 权利要求 26 中限定的间歇工艺，其中所述工艺包括回收所述分解产物。
30. 权利要求 26 中限定的间歇工艺，其中所述含烃原料选自交通工具轮胎、橡胶材料、烯类聚合物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物、合成纤维、家庭废弃物、动物废弃物、生物医学废弃物和植物及其混合物。
- 20 31. 权利要求 26 中限定的间歇工艺，其中所述清除剂选自固体清除剂、液体清除剂及其混合物。
32. 权利要求 26 中限定的间歇工艺，其中所述最先预定的温度相当于所述清除剂变为气体的温度。
- 25 33. 一种含烃原料热分解使用的间歇工艺装置，其中过滤器系统与所述反应室同轴，并界定后部子室和前部子室，气体收集部件位于所述后部子室内。
34. 一种含烃原料热分解使用的间歇工艺改进装置，其中所述装置不包括真空泵。
- 30 35. 一种含烃原料热分解装置，包括
- a) 可密闭的反应室；

-
- b) 界定后部子室和前部子室并与所述反应室同轴的过滤器;
 - c) 排气部件;
 - d) 为所述前部子室提供入口的可密闭孔;
 - e) 用于密闭所述孔的门; 和
- 5 f) 用于加热所述反应室的加热部件,
- 其中所述装置不包括真空泵。

缺氧热分解工艺和清除密封容器中氧气的方法

5 技术领域

本发明涉及一种从密封容器内部清除氧气的新方法和实现这种方法的清除剂。本申请还具体公开了利用所述方法的含烃原料分解工艺。

背景技术

10 含烃原料的热分解(即热解)已被广泛讨论。人们既提出了连续工艺,也提出了间歇工艺,而且由于过程是在高温下进行,所以文献中描述的大多数工艺需要无氧环境。

现有技术如美国(U.S.)专利 4,301,750(Fio Rito; 1981年11月),论述了在基本无氧环境下进行的连续工艺,这里引入其全部内容作为参考。其工艺和装置的主要问题在于密封不完全可靠。实际上,由于连续工艺需要从外部向反应器内连续进料,所以必须提供特殊的动态密封。考虑到外部空气渗入到反应室内的严重后果,利用连续工艺进行热分解操作被认为存在不能接受的危险。优选使用间歇工艺和装置,例如美国专利 5,821,396(Bouzianne, R.; 1998年10月)和美国专利 5,820,736(Bouzianne, R.和 R., Michaud; 1998年10月)中公开的,这里引入其全部内容作为参考。

20 原料热分解工艺在高温下进行,连续工艺或间歇工艺都需要反应室(即滚筒)内为基本无氧(即缺氧)环境。由于氧气(O₂)渗入到装置(如滚筒、反应室)内部可能导致强烈爆炸,所以缺氧环境是必要的。如果考虑热分解和裂解反应通常在例如 225℃-510℃的温度范围内发生,尤其要认识到这种危险。因此,必须从反应室内部除去空气(含氧气)。许多装置和工艺依靠使用真空泵以从反应室内部除去空气。但是,即使装置(如滚筒,反应室)内部的绝对真空经常不是必要条件,还是需要基本无氧环境。

25 对于许多现有工艺装置,情况正是如此,美国专利 5,820,736(Bouzianne, R.和 R., Michaud; 1998年10月)中公开的间歇工艺中的密封反应室需要在滚筒反应器内建立几近绝对的真空以从其内部除去氧气。为此,需要昂贵的真空泵和密封。因此,在反应室内建立真空是一项昂贵的措施。

具有从密封的封闭空间中除去氧气的改进方法将是有利的。可使用清除剂特别是这里描述的嗜酸(oxyphilic)溶液通过物质清除来实现这种改进方法。于是,不使用昂贵的真空泵和密封,就能方便地实现这里描述的间歇工艺。因此,可将清除剂例如嗜酸溶液装入反应器内,然后密封并将反应器的内部加热到预定温度,清除剂能将氧气通过气体排出部件从容器内部排出。除非另外指明,百分数(%)的表示基于体积/体积(v/v)。

发明概述

第一方面,本发明提供一种从密封容器内部清除或排出氧气的方法(即进行物质清除),其中容器(如反应器)装有气体排出部件,所述方法包括将包含清除剂的容器内部加热到预定温度,以促使清除剂将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。

根据本发明,通过使用选自固体和液体清除剂及其混合物(如水或这里描述的嗜酸溶液)的清除剂,可实现氧气清除方法(即物质清除)。这里需要理解,用于将氧气通过(气体)排空部件从密封容器中排出的“清除剂”也可为能在适当条件下(如随后的加热)转变成气体(即蒸汽)的任何液体(如水)或固体。所述清除剂的量应足够产生大量气体(蒸汽),以便能在所需尺寸的容器(反应器)内形成基本无氧环境。

同样根据本发明,预定温度可以相应于例如所述清除剂成为气体的温度。

另一方面,本发明涉及含烃原料在密封反应器内的热分解间歇工艺,所述反应器装有气体排出部件,所述工艺包括以下步骤:

- a) 将含烃原料装入到反应器内并密封反应器;
- b) 从所述反应器内清除或排出氧气; 和
- c) 将所述反应器加热到预定温度以便得到分解产物,

其中改进为清除步骤中包括在密封反应器前向反应器内装入清除剂,并将密封反应器内部加热到最初预定温度,以促使清除剂将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。

根据本发明,工艺可包括回收所述分解产物,如气体、冷凝蒸汽(包含水和/或醇和/或具有6或7个碳原子的烃及其混合物)、油、炭黑和钢。

还有一个具体方面,本发明提供一种从密封容器(如间歇反应器)内部清

除或排出氧气的方法(例如进行物质清除),其中容器装有气体排出部件,所述方法包括将包含嗜酸溶液的容器内部加热到预定温度,以促使嗜酸溶液将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。

5 根据本发明,这里描述的方法还可包括收集通过所述气体排出部件排出的气体的步骤。

根据本发明,当这里描述的方法用于轮胎热分解时,预定温度可由例如 100°C-225°C间的温度组成。

又一方面,本发明涉及含烃原料在密封反应器内部热分解的改进间歇工艺,所述反应器装有气体排出部件,所述工艺包括以下步骤:

- 10 a) 将含烃原料装入到反应器内并密封反应器;
b) 从所述反应器内清除或排出氧气; 和
c) 将所述反应器加热到预定温度以便得到分解产物,

其中改进为清除步骤中包括在密封反应器前向反应器内装入嗜酸溶液,并将密封反应器内部加热到第一预定温度,以促使嗜酸溶液通过所述
15 气体排出部件将氧气从容器内部赶出。

根据本发明,工艺还可包括回收所述分解产物。

根据本发明,当这里描述的改进间歇工艺用于轮胎热分解时,预定温度可由例如 100°C-225°C间的温度组成。

20 根据本发明,所述方法还可包括收集通过气体排出部件排出的气体(包括水蒸气)的步骤。这可在将所述密闭空间(即反应器)内部的压力调节到例如基本恒压时进行;并借此获得基本无氧环境。

25 根据本发明,嗜酸溶液可包括,例如,对于所述反应器内存在的每 4 摩尔气态氧(O₂),水(H₂O)的比例约为 10 摩尔,醇的比例约为 4 摩尔,其中醇选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、任何其它水溶性醇及其混合物。
嗜酸溶液还可包括 20%(v/v)或更少(总体积的 0-20%)的选自具有 6 和 7 个碳原子的烃(如己烷、庚烷、2,3-二甲基丁烷等)及其混合物的短链烃,和 2%(v/v)或更少(总体积的 0-2%)的非离子表面活性剂如聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯(polyethylene-(20)-sorbitan-monooleate) (吐温[®]80)或其它类型的非离子
30 表面活性剂,如醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、脂肪酸乙醇胺、环氧乙烷、环氧丙烷嵌段共聚物、脂肪胺乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、脂肪酸山梨醇酯、脂肪酸山梨醇酯乙氧基化物及其混合物。这里的百分比(%)

用体积/体积(v/v)表示。

同样根据本发明，嗜酸溶液可包括，例如：

- a) 水，比例为例如总体积的 50-60%(v/v)；
- b) 选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物的醇，比例为例如
5 总体积的 30-40%(v/v)；
- c) 选自具有 6 和 7 个碳原子的烃及其混合物的短链烃，比例为例如总体积的 0-20%(v/v)；和
- d) 选自吐温[®]80 和其它非离子表面活性剂如醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、脂肪酸乙醇胺、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、脂肪胺乙氧基
10 化物、脂肪酸乙氧基化物、脂肪酸山梨醇酯、脂肪酸山梨醇酯乙氧基化物及其混合物的非离子表面活性剂，比例为总体积的 0-2%(v/v)。

根据本发明，这里描述的嗜酸溶液可由其单独组分在加入到反应器内前混合制备(预混合)。但是，也可以在混合前直接将这些(单独)组分加入到反应器。在反应器旋转搅动(自旋)的过程中发生混合。根据本发明，可在密封前将嗜酸溶液装入到反应器内，一旦将反应器密封(气密方式)，就可加热
15 容器内部(例如约 100℃)以产生无氧环境。还可利用燃烧器加热反应器，直到原料(如橡胶、轮胎(交通工具轮胎(新或旧)))分解发生放热反应。可继续进行反应(加热)(例如达到 435℃或甚至达到 510℃)，直到产生需要的产物(如炭黑、油)。

20 可在低温下(例如 100℃或稍微高一点，如帮助嗜酸溶液汽化)开始使用清除剂如这里描述的嗜酸溶液产生基本无氧环境。由于蒸汽体积急剧增加，清除剂(如嗜酸溶液)在汽化阶段产生正压，将空气(氧气)从滚筒中赶出(离开滚筒)。

25 在较高的温度时(如超过 225℃，即橡胶分解时)，由于原料的热分解(长链分子裂解)而发生放热反应。一旦发生放热反应，滚筒内的温度和压力可在持续缺氧环境中上升。压力可始终保持在大气压以上，并在以后优选调整到 1-35PSIG。

根据本发明，这里描述的工艺中使用的原料可为含烃原料，为了在安全条件下分解，它需要使用缺氧气氛。因此，含烃原料可选自下列物质：
30 轮胎(由于缺陷或总量过剩被舍弃或丢弃的新轮胎和/或旧(交通工具)轮胎)、橡胶材料、烯类聚合物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物、合成纤维、家庭废

弃物(垃圾(如水果和蔬菜皮、纸、纺织品、塑料))、动物废弃物(如哺乳动物、昆虫、鱼、爬行动物)包括躯体和粪便、生物医学废弃物(如躯体、器官、组织)、植物(如叶、草、木、海草)、及其混合物。实际上,这里描述的间歇工艺可用于任何类型的含烃原料及其混合物。

5 再一个方面,本方法涉及到含烃原料热分解装置(如图1所示),所述装置包括:

- a) 可密闭(即可密封)的反应室(滚筒)或其它容器,优选能沿纵轴转动,
- b) 界定后部子室和前部子室并与所述反应室同轴的过滤器(过滤器元件; OMNIFilter[®]类型),其在滚筒反应室内部延伸并与粗滤器壁和后壁平行,
- 10 c) 位于所述后部子室的排气部件(装置),
- d) 为所述前部子室提供入口的可密闭孔,
- e) 用于以气密方式密闭所述孔的门,和
- f) 用于加热所述反应室的加热装置,

其中所述装置能在高至510℃(甚至高至540℃)的温度下安全处理含烃原料,并且所述装置不包括真空泵。

15 还有一个方面,本发明提供一种含烃原料热分解间歇工艺使用的改进装置,其中所述装置不包括真空泵。更具体地说,空气(氧气)从装置(滚筒、反应室)内部的除去不是通过真空泵进行。

含烃原料热分解使用的装置可包括,例如旋转式反应器或固定塔、用于旋转所述反应器(沿纵轴)的驱动装置、可用门以气密(即密封-密闭)方式密闭的装料和卸料口。反应器可用绝热外壳包住,并可以装备燃烧器以加热原料(即反应器、滚筒),还可包括管道(即排气部件)以排出处理产生的气体。过滤器部件系统在所述反应器内部延伸,该反应器界定出前部子室和后部子室,而且还可包括连接到排出装置上的气体收集装置。可安装泵帮助排出和循环气体。冷凝器、分离器和收集槽也可为装置的一部分。旋转反应器的内部尺寸可大致如下:直径为8英尺,长度为20英尺。优选将反应器安装在支撑于地面上的绝缘外壳的内部并能转动,且不包括真空泵。

本申请公开了从密封容器内部清除氧气的方法和装置,以及这种方法中使用的清除剂。这里用含烃原料在密封反应器内部热分解所用的改进间歇工艺和装置来举例说明这种方法。根据本发明,改进的间歇工艺可包括:

- 30 1)装入含烃原料并密封反应器, 2)从所述反应器内清除或排出氧气,和 3)

5 加热所述反应器到预定温度以得到分解产物，改进在于清除步骤包括：在密封前将嗜酸溶液装入反应器内，加热密封反应器内部到预定温度，以促进嗜酸溶液将氧气通过所述气体排出部件从容器内部赶出。清除剂可为例如这里描述的嗜酸溶液。当将这种工艺用于例如轮胎的热分解时，在分解阶段的末期，可产生气体和油，以及保留在反应器内的可重复利用的炭黑和钢渣。当嗜酸溶液汽化时，造成压力升高，从而帮助含氧气的蒸汽和空气通过排气装置从反应器排出。正如这里所描述的，嗜酸溶液可在一批料到另一批料间重复使用，除水和醇以外还可包含短链烃(具有6或7个碳原子(C6或C7)的烃)。还可加入表面活性剂作为偶联剂。使用本发明的方法可有效地处理原料如橡胶、烯类聚合物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物、合成纤维、家庭废弃物、生物医学废弃物、动物废弃物和植物或其它种类的含烃原料及其混合物。

10 可连续分批投入要分解的原料实现间歇工艺。例如，将第一批原料和清除剂(如嗜酸溶液)装入(注入)滚筒内，并开始分解操作。在过程中，通过收集装置回收气体。一旦过程结束，就打开滚筒，卸出剩余的固体残渣(如炭黑、钢)，滚筒则准备接受下一批料等。如下面将要详细描述，可使蒸汽冷凝并再利用其液体(溶液)产生嗜酸溶液用于后面的批料处理。

20 用分解原料用的装置和间歇工艺来举例说明本发明的方法(见实施例2)。可在未使用真空泵就建立了基本无氧环境的密封密闭空间内实现这种工艺。需要理解，本发明并不限于热解或热分解工艺，它更是一种以新颖和创新的方式实现间歇工艺的新技术。本发明更不是限制性的，因为它可用于任何需要从带有排气部件的密闭空间内除去(排出)氧气的工艺(如用于热裂解的石化工业装置)。但是，为了本申请和说明书清楚，本发明将通过例子描述含烃原料(如橡胶轮胎)的热分解间歇工艺以及实现这种工艺用到的装置。

25 不需要特殊的嗜酸溶液作用机理，可假定当加热时，嗜酸溶液汽化，由于水(蒸汽)汽和其它组分(如醇)的体积膨胀，密闭空间内的压力升高。再假定水和醇分子可与O₂作用并帮助氧气从反应器内排出。整个过程中，可通过排出空气到大气来调节滚筒内的压力。

30 气体和嗜酸蒸汽从滚筒内排出。可在冷凝器内使嗜酸蒸汽冷凝，并使部分气体燃烧和/或导入到大气中；回收冷凝的蒸汽(包括水和嗜酸溶液)。

冷凝的蒸汽可包括例如水、醇和短链烃(如具有 6 或 7 个碳原子的烃)。这里描述的改进间歇工艺中的一个创造性方面在于:可重复利用冷凝蒸汽以产生用于后面批料处理的嗜酸溶液。这使成本和排液对环境造成的潜在危害最小化。为了产生嗜酸溶液,可用例如水、醇(水溶性醇如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物)和非离子表面活性剂如吐温[®]80(它不会在 100 °C 汽化)来调整冷凝蒸汽液的组成到最佳含量。

与依靠真空泵和真空设备的方法相比,本发明方法小小的不利在于需要稍微长的时间处理一批碎橡胶原料。实际上,需要大约 15 分钟在具有上述尺寸(直径为 8 英尺,长度为 20 英尺)的滚筒内建立几近绝对真空,而在滚筒内进行物质清除(使 40-50 英国加仑的溶液汽化)需要大约 20 分钟。但是,考虑真空泵、密封和电力的经济性以及避免了的潜在危险,本发明的方法比以前使用的方法仍具有很大优势。

这里使用的术语“物质清除”是指使用能提高容器内部压力(在适当条件下,例如加热到所述物质的沸点)的清除剂以帮助(促使)氧气通过排气部件(装置)从容器内排出。“物质清除”还具体地指使用物质如嗜酸溶液时空气(氧气)从密闭空间内部排出(除去)。正如这里所描述的,“物质清除”随着温度由环境温度(或室温)升高到这里提到的预定温度,依靠例如清除剂(如可转化为气体的液体或固体)的能力来造成密闭空间(如反应器)内压力增加,这将帮助空气通过排气部件排出。“物质清除”的例子可为,例如通过使用液体如这里描述的嗜酸溶液除去氧气,当加热时,其被汽化并为增加使空气排出所需要的压力作出贡献。

这里使用的“清除剂”为在反应器内部被加热到预定温度时,能促使氧气从容器内部排出(物质清除)的物质。

这里使用的术语“嗜酸溶液”是指在汽化态时能帮助氧气从密闭空间排出的溶液。“嗜酸溶液”是指包含例如水(H₂O)和/或醇(如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇)的溶液。这里使用的“嗜酸溶液”在其性能不受影响的情况下,还可包含除水和醇分子以外的其它分子,例如具有 6 或 7 个碳原子的短链烃及其混合物和/或表面活性剂(如非离子表面活性剂)。

这里使用的“无氧环境”或“缺氧环境”是指氧气含有量可忽略的(小于 0.1%并且不超过空气总体积的 1%(v/v))环境(容器或反应器内含有的空气),该环境能避免这里描述的热分解工艺所伴随的危险。

这里使用的术语“氧气清除”或“清除氧气”或“氧气清除步骤”是指使用机械方式(如真空泵)或其它方式例如利用物质清除(使用如嗜酸溶液)从反应器内部(滚筒、反应器)除去(排空、排出)氧气。

5 这里使用的术语“短链烃”包括含有例如6或7个碳原子(C6或C7)的化合物。“短链烃”包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、烯烃,例如但不限于己烷、庚烷、2,3-二甲基丁烷、四甲基乙烯等。这里需理解,适于这里所描述的嗜酸溶液的“短链烃”为在约/在100°C-120°C间的温度下能汽化(例如沸点接近100°C的水)、并在低于100°C的温度下能冷凝(即可冷凝)的短链烃(如C6或C7烃及其混合物)。

10 这里需理解,如果提到物质等关于本发明的具体特征(如温度、压力、时间等)的“范围”或“组”,它是指并且明确包括每个具体成员和其子范围或子组的结合。因此,任何具体的范围或组都应理解成是与单个的范围或组的每个成员和其中包含的每个可能的子范围和子组相对应的简写方式;同样,对于其中的任何子范围或子组也是如此。除非另外指明,百分数(%)
15 的表示基于体积/体积(v/v)。

-对于1-35PSIG的压力范围,这里应理解为明确包含每个单独的压力值和子范围,例如2PSIG、5PSIG、20PSIG、34.5PSIG、5-8PSIG、5-3PSIG、10-25PSIG等。

-对于至少100°C的温度,这里应理解为明确包含每个单独的温度值和
20 子范围,包括100°C和100°C以上,例如101°C、105°C以上、115°C以上、102°C-150°C、直到210°C和600°C等。

表 1

缩写	含义
℃	摄氏温度
rpm(RPM)	每分钟转数
ppm(PPM)	百万分之几
BTU	英制热量单位
lb	磅
%	百分比
mg	毫克
kg	千克
kPa	千帕
cSt	厘施
PSI	磅/平方英寸
PSIG	磅/平方英寸(表压)
m ³	立方米
U.S.	美国
ft ³	立方英尺
T.H.C	总烃含量
L	升

附图简述

图 1 是为实现本发明的改进间歇工艺而使用嗜酸溶液获得缺氧气氛的热分解装置示意图

发明详述

本发明的要点是提供一种不必建立真空就将氧气从密封容器内清除的方法和这种方法中使用的清除剂。可通过使用清除剂如嗜酸溶液进行这种物质清除，所述清除剂在加热时汽化，能产生正压(即大气压以上)以帮助氧气(O₂)通过排气部件从容器排出。可用这里描述的改进间歇工艺来举例说明氧气的除去，它能足以使原料的热分解在安全条件下进行。

在旋转滚筒或其它直径为 8 英尺、长度为 20 英尺(或体积相似)的封闭空间中,可使用大约 182-227L(40-50 英国加仑)的嗜酸溶液。这种嗜酸溶液可包括,例如大约 50%(v/v; 即总体积的)-60%(v/v; 即总体积的)的水, 40%(v/v; 即总体积的)的醇如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及其混合物, 5 20%(v/v; 即总体积的)的短链烃(如 C6-C7 烃及其混合物)和 2%(v/v; 即总体积的)的表面活性剂如聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯。可调整嗜酸溶液的总容积以适合不同尺寸的反应器。溶液的汽化和氧气从反应器的除去能在约 10-20 分钟内完成,这里将举例说明。

参考图 1,这个图显示热分解系统(装置)流程图的示例图,用于展示 10 本发明的创造性要素。更具体地,可看出使用的装置可以包括:旋转圆筒形反应器或滚筒(10),同已知技术一样,其被安装到置于地面上的绝缘外壳(未示出)里面并能旋转。滚筒(10)界定了前端壁(10a)和后端壁(10b),并绕水平轴旋转。燃烧器(21)安装在外壳里面,以将旋转滚筒或窑(kiln)(10)的圆筒室外部加热到选定的控制温度。滚筒(10)在其前端(10a)开有孔(12),可通过 15 它装入待分解的成批原料(如碎料),更具体地说是装到滚筒(10)的部位(10d)内。密封门(14)封闭孔(12)。滚筒(10)的直径为 8 英尺,长度为 20 英尺,或为其它预先确定的尺寸。

出口管(16)始自滚筒(10)内部,并通过所述滚筒(10)的后壁(10b)伸出。后文将详细介绍的气体收集器(包括排气部件)装在管(16)的内端,即位于滚 20 筒(10)内室里的管(16)部分。旋转密封接头(18)能使管(16)与滚筒(10)密封接合。

出口管(16)连接到本发明间歇工艺的循环管路上,除了下面列出的以外,它包括现有技术中已知的部件,因此,只对其进行简要地描述。

出口管(16)在作用泵(process pump)(19)的帮助下,将气体和蒸汽从滚筒 25 (10)的室内引出。管(16)连接到冷凝器(20)上,该冷凝器能将气体和蒸汽排出物转变成(冷凝)液态(例如在这里所述条件下能冷凝的东西)。在 100°C-165°C 温度范围内,分别从气体和油中收集冷凝液,它包括水、醇和短链烃如 C6-C7 烃。在约 340°C 的温度下,开始放热反应,产生要被送到相 G/O 分离器(22)形成气体(不能冷凝的)和油(可冷凝的)的烃蒸汽;分离后,油接着被 30 送到油储存槽(23),气体可被点燃(24)用于获得所需总烃含量,然后储存到生产气(process gas)储罐(25)内。燃烧器(21)可使用这样产生的生产气来加热

旋转滚筒(10)的外壁。泵(19)的压力范围为 1-35PSIG。水槽(30)为所述泵(19)提供冷却。

本发明的滚筒(10)可包括,例如不固定地(fluidingly)连接到出口管(16)内端的气体收集装置。气体收集装置的一个优选实施方式示于图 1,为带有
5 固定于壁端(10b)上的过滤器部件(26)的可旋转收集装置,上面装有 12(12)个径向突出的过滤元件(27)。这些过滤器具有开口端,并被旋在用法兰与壁(10b)和出口管(16)连接的集管上。

带有过滤部件(26)的收集装置位于滚筒(10)反应室的段 10c,与粗滤器壁(28)及其后壁(10b)平行。其中过滤器元件(27)可开有适当的高耐蚀材料微
10 孔。

圆形粗壁滤器(coarse wall filter)(28)沿径向固定在滚筒室内的滚筒(10)的圆筒形内壁上,位于带有过滤部件(26)的收集装置前并离后壁(10b)不远,从而在滚筒(10)的主反应室内界定出径向相对于纵向长的后部小块区域形成后端子室(10c)。带有过滤器部件(OMNIfilter®类型的过滤器)(26)的气体收
15 集装置位于小块区域(10c)。这样,就将滚筒主室分成一个小的子室(即后部子室)(10c),和一个大的子室(即前部子室)(10d),其范围在过滤器壁(28)和滚筒前壁(10a)之间。孔(12)为前部子室(10d)的入口,在从这里装入待处理的(碎)原料。过滤器(28)的作用是阻止橡胶碎片进入后部子室小块区域(10c)和损害带有过滤部件(26)的收集装置周边的过滤部件(27)(OMNIfilte®类型的过滤
20 器)。只有气体和蒸汽允许通过过滤器(28)。例如,过滤器(28)可包括几个并列的多孔板,板上具有多个相对偏置的小尺寸通孔。例如,可使用三个重叠的板,第一块板(面向壁(10a))上的孔为 1/8",第二块中间板上的孔为 1/16",第三块板(面向壁(10b))上的孔甚至更小,例如为 1/32"。设置这些板使得孔能允许气体通过而不让固体颗粒进入后部子室小块区域。因此,应
25 设计孔间的有效间距以阻挡大颗粒料通过,而允许液体渗入和气态物通过。

根据本发明,用于使本发明有效的工艺包括在装入待分解的原料的同时,在旋转滚筒(10)内提供预定体积的嗜酸溶液的步骤。例如,对于具有上述尺寸的滚筒,可向滚筒内注入 40-50 英国加仑的溶液。过程开始时,溶液将在正被加热(100℃)的滚筒内汽化。在这个阶段不启动作用泵,因为反应
30 器内部的压力(由于蒸汽)超过大气压力。保持滚筒内的压力范围为 1-15PSIG,并需要将蒸汽(来自水和烃)通过出口管(16)从滚筒(10)转移到冷

凝器(20)和气/液(G/O)分离器(22)。

这时，嗜酸溶液的作用将变得明显。实际上，当溶液开始汽化时，将有效地提高滚筒内压力，然后主要在压差作用下形成进入出口管(16)的连续空气和蒸汽流。因此，能有效地将空气(含氧气)从滚筒(10)排出到管(16)。

5 40-50 英国加仑的所述溶液产生大约 11,000-135,00 立方英尺的蒸汽。具有上述尺寸的滚筒的内部体积大约为 1000 立方英尺。因此，由注入到滚筒内的液体产生的蒸汽的总体积相当于滚筒内部体积的约 11-13 倍。一旦所有的溶液汽化，内部氧气的浓度将低于约 0.1%(占装置内空气含量)，这样就有效地建立了基本无氧环境。

10 从管(16)内排出的嗜酸蒸汽将在冷凝器(20)内冷凝，并在分离器(20)内以液态回收，再储存到适当的槽内，并在下一批料中重复使用。必须说明，在任何情况下都必须具有这种液体收集装置，因为无论任何都要收集轮胎橡胶中存在的一定量的固有水份(integral water)。但是，槽必须较大，以容纳由橡胶中 $\pm 3\%$ (v/v)的水分产生的较大量的水。

15 因此，根据本发明可以看出，在不建立真空的情况下，就能在密封的密闭空间内建立充分缺氧(无氧)环境。主要是通过水和轻质烃汽化时的压差从滚筒(10)除去空气。没有本发明，必须使用真空泵，并且使这类设备运转所需要的电力也是增加处理成本的额外消耗。另一方面，使本发明嗜酸溶液汽化所需要的能量由燃烧器提供，它是以滚筒内原料热分解产生的生产气为燃料。因此，对于这种能量来源，不用考虑额外费用。

20

实施例 1

表 2 中示出的下列结果为这里公开的方法的一个实施例，使用图 1 所示装置。作为空白试验，将体积为 40-50 英国加仑的刚制备的嗜酸溶液装入
25 滚筒(10)内。随后密封滚筒(10)。升高滚筒(10)内的温度并维持在 100℃。通过使用化学电池的连续分析仪跟踪滚筒内部的氧气浓度。第 2 栏示出了反应器内最初包含的空气(总空气量中含大约 20.9%的氧气(即在 15℃和 101,3kPa 下的体积百分数))体积逐渐被汽化的嗜酸溶液占有的体积取代，见第 3 栏。从这个实施例(表 2)可看出，12.4 分钟后，含 O₂ 的的空气的体积可忽略不计(0.147 立方英尺(ft³))。使用上述条件，用汽化的嗜酸溶液完全取代空
30 气需要不到 15 分钟的时间。这些条件被认为非常安全，因为反应器内部只

含有蒸汽(水蒸气)和烃蒸汽(来自嗜酸溶液)。这种操作在反应器内部产生正压,从而阻止了空气渗入。

表 2

1 时间 (分钟)	2 反应器内的空气 (20.9%O ₂)体积(ft ³)	3 反应器内汽化嗜 酸溶液的体积(ft ³)	4 从反应器排出的空气体积 (ft ³)/汽化嗜酸溶液体积(ft ³)
0	1000	0	0
1	500	500	500/500
2	250	500	250/250
3	125	875	125/875
4	62.5	937.5	62.5/938
5	31.3	968.7	31.3/969
6	15.65	984.4	15.65/984
7	7.83	992.2	7.83/992
8	3.91	996.1	3.91/996
9	1.95	998.0	1.95/998
10	0.975	999.0	0.98/999.0
11	0.49	999.5	0.49/999.5
12	0.245	999.7	0.25/999.7
12.4 (终点)	0.147	999.85	0.15/999.9

5

实施例 2

下面是基于美国专利 US 5,821,396 中所述工艺的改进间歇工艺的实施例,其中使用这里描述的方法和嗜酸溶液产生无氧环境。

使用长为 20 英尺、直径为 8 英尺的滚筒(10)。首先将相当于约 600 个轮胎的 6 吨(12000 磅)废橡胶轮胎切成约 2"×2"的片,并在 12:00 时把轮胎切片经由反应器通道门(14)装入到静止的反应器滚筒内。向反应器内加入 45(英制)加仑的嗜酸溶液,它包含水(总体积的 56%(v/v))、醇(总体积的 36%(v/v))、短链烃(包括 C6 和 C7 烃的混合物;总体积的 7%(v/v))和聚氧乙

烯(20)失水山梨醇单油酸酯(0.2L, 即少于总体积的 1%(v/v))。以气密方式关闭门。然后在 100℃或更高的温度下, 使滚筒以 0.75RPM 的低速度转动。在这个阶段, 嗜酸溶液变为蒸汽, 蒸汽汇集滚筒中包含的空气(可部分归因于水/醇和 O₂ 之间的分子相互作用)并通过膨胀将空气带出滚筒。在第一次

5 间歇操作开始时, 使用来自储滚筒(reservoir)的丙烷气启动燃烧器(21)。在燃烧器能力(burner capacity)约为 50%时加热 10 分钟, 然后在约为 90%时连续加热 35 分钟。这时, 嗜酸溶液开始汽化, 接着把空气和氧气带出滚筒, 这样就建立了需要的缺氧环境。然后在约 225℃时开始放热反应, 将燃烧器能力降低到 10%加热, 并关闭阀门, 以便确保阻止次级裂解反应, 并借助产

10 生的生产气和蒸汽使反应器内部压力升高, 同时生产气和蒸汽开始通过冷凝器(20)排出, 并在 G/O 分离器(22)内分离, 油进入储槽(23), 生产气进入储罐(25)。首先通过打开电磁阀将经相应传感器测量的碳含量低于 35%(35%总碳含量(T.H.C))生产气送到火炬(flare)(58), 当检测为 35%T.H.C(35%总碳含量)时, 将其送入储槽。当压力传感器显示储槽内积聚了足够的生产气时,

15 启动液环泵。将生产气送入燃烧器(21), 并通过由计算机控制的电动蝶阀在 10%-全部能力之间调节燃烧器。

调节滚筒(反应器)(10)内部压力到 760-1277mm 汞柱, 以便获得最大的油/生产气输出比。为此, 调整反应器的旋转和加热, 并只在气体输出开始降低的间歇操作结束时, 才需要启动液环泵。在整个间歇处理操作中, 由

20 温度传感器测得的冷凝器(20)的入口温度在 400℃-496℃间变化, 而由另一个温度传感器测得的冷凝器(20)的出口温度在 40℃-52℃间变化。

保持这些压力和温度条件以及低的滚筒旋转速度, 直到分离出的生产气中总碳含量变得小于 50%(50%总碳含量(T.H.C)), 这时将滚筒转速从 0.75RPM 提高到约 8RPM, 并持续约 4 分钟, 然后再将速度降低到 0.75RPM,

25 重复这种循环三次。由于快速搅动, 滚筒内的固体残料又开始释放生产气。在第三次搅动循环结束时, 如果过程的总碳含量降低到约 1-2%(T.H.C), 就停止烧气。

在整个间歇操作中, 用传感器监测燃烧器(21)的废气组成, 并据此调节烟囱蝶阀和助燃鼓风机, 以便将环境可接受的燃烧废气排入到大气中。

30 当门在相当于时针指向 12(12h00)的位置时使滚筒停止, 打开门(14)并用假门替换。然后将滚筒转到假门在相当于时针指向 6(6h00)的位置, 移动

假门，使真空吸尘器的吸入管停留在离门约 18 英寸的地方，以便阻止滚筒内的任何粉末逸出到大气中。将长约 26 英尺的吸入管插入到滚筒内，并在滚筒内纵向移动，以吸出固体残渣即炭黑粉末和丝网，再将其送到分离器以回收炭黑粉末，也可以回收来自橡胶轮胎的钢丝网。

5 处理 12000 磅轮胎的总间歇时间需要大约 3 小时 20 分钟。

下面是得到的组分，表示为占被处理轮胎总重量的百分数的函数：47% 轻油，相当于每个轮胎中约 1.3 美国加仑，生产气 11%，炭黑 32% 和钢 10%。炭黑达到可出售的质量，用于例如影印机上的干油墨、过滤剂、轮胎制造、油漆和染料着色剂、合成大理石和塑料。

10 油分析：将油样品送到工厂试验室，得到下列数据：15℃ 时的密度：918,3kg/m³；热值 1767.2BTU/lb；酮指数 34.5；40℃ 时的粘度 3.94cSt；灰分 0.011%_m。将油蒸馏；初馏点为 64℃，137℃ 时回收 10% 的油，178℃ 时 20%，220℃ 时 30%，259℃ 时 40%，299℃ 时 50%，331℃ 时 60%，358℃ 时 70%，399℃ 时 90%。402℃ 时回收率为 92%，发生裂解，闪点为 22℃，X-射线分析表明硫含量为 0.53%_m，总卤含量为 713ppm。

15 还对得到的炭黑进行了杂质分析，结果如下：砷 1.71mg/kg；镉 4.60 mg/kg；氯化物 2210mg/kg，铬 9.50 mg/kg；汞少于 0.05 mg/kg；镍 11.5 mg/kg；铅 144 mg/kg；硫 30 g/kg 和锌 48500 mg/kg。在 800℃ 燃烧时，炭黑样品中的炭黑损失量为 83.9%。

20 由于得到的生产气超过了间歇处理操作中加热反应器所需要的生产气，因此 10-15% 的生产气可作为燃料气出售。因为在反应器卸料时能非常容易地阻止炭黑的逸出，所以旧轮胎循环过程决不污染反应器周围的大气。

应该说明，由于在第一次间歇操作过程中，在储槽内存储了足够的生产气用于启动第二次和随后的间歇操作，所以只是在第一次间歇操作开始
25 时使用丙烷气作为燃烧器气源。

还发现，可平行安装四个包括烟囱、燃烧器(21)和必备附件的反应器(10)，以将气体排出到包括冷凝器(20)、分离器(22)、储槽、泵和其它辅助设备的单个处理装置，从而在实际中使装置能力加倍。

30 加热反应器所需生产气以外的多余生产气可用作例如蒸汽生产的燃料。

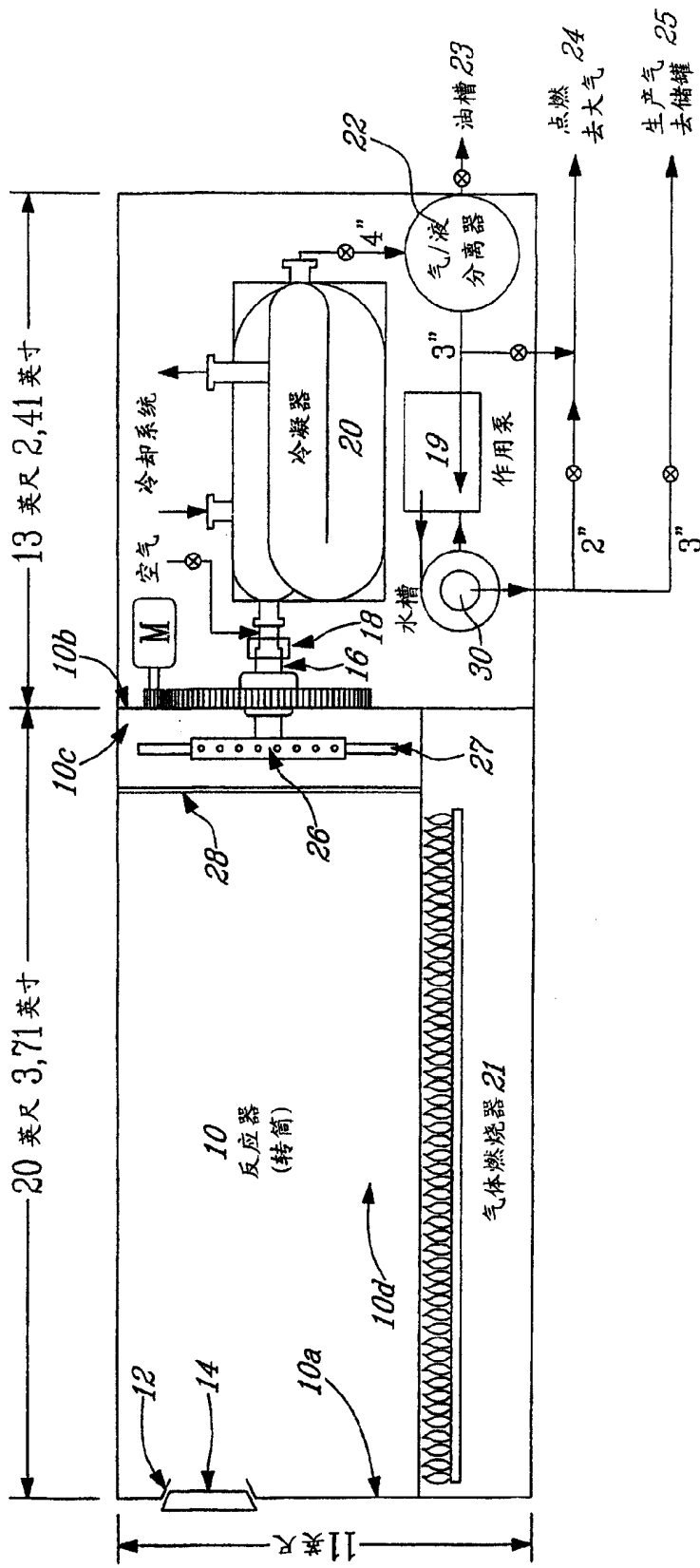


图 1