

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520259

(P2015-520259A)

(43) 公表日 平成27年7月16日(2015.7.16)

(51) Int.Cl.

C09C 1/48 (2006.01)

F 1

C09C 1/48

テーマコード(参考)

4 J 0 3 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-511871 (P2015-511871)
 (86) (22) 出願日 平成25年5月14日 (2013.5.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年1月19日 (2015.1.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/CA2013/000478
 (87) 國際公開番号 WO2013/170358
 (87) 國際公開日 平成25年11月21日 (2013.11.21)
 (31) 優先権主張番号 61/648,143
 (32) 優先日 平成24年5月17日 (2012.5.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 514293455
 ウィン-ヤン ウォン
 カナダ国 KOA 1 T O オンタリオ州
 、ダンロビン、スマック ヒル レーン
 1 3 1
 (74) 代理人 100108833
 弁理士 早川 裕司
 (74) 代理人 100162156
 弁理士 村雨 圭介
 (72) 発明者 ウィン-ヤン ウォン
 カナダ国 KOA 1 T O オンタリオ州
 、ダンロビン、スマック ヒル レーン
 1 3 1
 F ターム(参考) 4J037 BB02 BB05 BB12 BB26 BB28
 FF28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カーボンブラック製造のための熱分解油

(57) 【要約】

廃タイヤの処理は廃タイヤ熱分解総合プラントの建設により行うことができる。回収されたカーボンブラックはゴムおよびプラスチック産業で使用することができる。熱分解プロセスからの油およびガスはさらにバージンカーボンブラック製造において使用することができる。天然ゴムはタイヤ製造における持続可能な原材料であるため、バージンカーボンブラックの製造も部分的に持続可能なものとなる。反応チャンバーを出る前におけるカーボンブラックおよび排ガスの出口温度を制限することにより、PAHの非常に低いカーボンブラックを製造することができる。

【選択図】図1

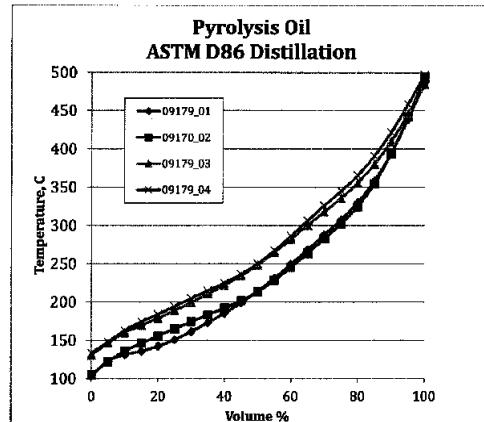


Figure 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

バージンカーボンブラック (vCB) の製造方法であって、前記vCBを製造するため
に、熱分解プロセスにより製造された熱分解油 (pOL) を処理する、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記熱分解プロセスがタイヤ熱分解プロセスである
方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、異なる等級のカーボンブラックを製造する
ために前記pOLが処理される方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法であって、さらに、タイヤ熱分解プロセス
から熱分解ガスを生産し、当該熱分解ガスを前記vCBの製造のための燃料 / 原材料とし
て使用する、方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法であって、さらに、熱分解カーボンブラック
(pCB) を製造する、方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法であって、pGASをエネルギー源として
使用し、pCBおよびvCBを共同製造する方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法であって、600 から 800 の温度に
てvCBの排ガス分離を行う、方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法であって、最低温度 600 にて vCB の
排ガス分離を行う、方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本出願はカーボンブラックの分野に関するものであり、より具体的にはバージンカーボ
ンブラックの製造における熱分解油の再生利用に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

カーボンブラックは、ゴムやプラスチックマスター バッチ等のポリマー複合材料におい
て、充填剤、着色剤や補強剤として使われる。製造業者はカーボンブラックに均一の品質
および安定性を要求する。2011年9月のマーズマーケットインテリジェンスレポート
リサーチ (MaRS Market Intelligence Report Research) によると、その時点での全世界
のカーボンブラック消費量は年間 900 万トン、2015 年には 1300 万トンに増加し
、今後 5 年間の世界的な平均成長率は 4 % を超えると予想される。カーボンブラックの 9
0 % がタイヤやゴム製造業分野に使用されている。

【0003】

データモニター (DATAMONITOR) の 2011 年 6 月の世界のタイヤとゴムに関する発表
によると、2010 年の全世界のタイヤとゴム市場は 9.2 % 成長し市場価値は 1247
億ドル、内 1110 億ドルがタイヤ市場によるものである。2015 年の全世界のタイヤ
とゴムの市場価値は 1719 億ドルに達すると予想され、2010 年以来 37.9 % の増
加となる。

【0004】

増え続ける廃タイヤは地球環境の深刻な危険要因となっており、タイヤゴムを含む廃
タイヤ部品の再利用のプロセスと方法に以前に増して焦点があてられている。ゴムから再
利用される材料は熱分解油 (pOL) 、熱分解カーボンブラック (pCB) 、不凝縮ガス

10

20

30

40

50

や熱分解処理されたスチールである。

【0005】

廃タイヤの調達先は2つある。消費者使用済みスクラップ、および廃棄、欠陥部分や副産物等の脱工業スクラップである。廃タイヤはポリマー複合材料、熱分解油(p O I L)を作り出す不活性環境下におけるポリマー複合材料(主に天然ゴムとスチレンブタジエンゴム)の熱分解物、熱分解カーボンブラック(p C B)、不凝縮ガス、およびスチールから成っている。ラテックスからとれる天然ゴムは主に重合されたイソプレンのため、p O I Lはある程度持続可能な油であることができる。現在カーボンブラック製造用の原料油と燃料は全て主成分が化石燃料のものである。

【0006】

バージンカーボンブラック製造のための主原料は化石燃料である。カーボンブラックの再利用のために、粉碎化や熱分解によるタイヤのリサイクルにおいて多くの試みがされてはいるが、質の面で問題があるため広く実践されてはいない。いくつか例をあげると、米国特許第10768521号、米国特許第7922830号、米国特許第6221329号、米国特許第5720232号、米国特許第6835861号、米国特許第6833485号、米国特許第5037628号、米国特許公開第2008/0286192号、WO99/08849およびWO2006/119594がある。

【0007】

今まで熱分解技術の商業化への努力がされてきたものの、未だ経済的に実行可能な方法で達成されてはいない。過去数十年の間に多くの熱分解プロジェクトが提案され、特許され、構築されたが、いずれも商業的に成功していない。これらのプロセスの多くは本当の意味で連続的でなく、少なくともいくつかの面や手順において、バッチ処理技術に限定される。そのため、それらが商業的に実行可能であるための十分な拡張性を持たないことに悩まされている。そうでない場合は、商品として使用しうるよう十分に高品質のリサイクル/再生材料を製造するためには過度のエネルギー投入を必要とし、その結果これらは非経済的である。特にバッチタイプのタイヤ熱分解製品は、バージン材料と比べ最終製品の質が低いため、市場性が限られている。例えば、熱分解油(p O I L)は一般的に少量の揮発性物質と重質芳香族含有炭化水素との混合物を含む。さらにバッチ熱分解技術においては、最終製品の安定性が一回ごとの稼働で異なる場合もある。このため、得られるp O I Lは直接の加熱には使えず、石油化学産業における直接原料として使用できない。その結果、既存の熱分解プロセスから生じる多くのp O I Lは、再生油か燃料産業の混合用として使われている。

【0008】

多環芳香族炭化水素(P A H s)は、少なくとも二つの縮合芳香環を持つ有機化合物の総称である。P A H sの例をあげるとナフタレン、アントラセン、ビレン、ベンゾフルオランテン、ベンゾピレンなどがある。多くのP A H sは、発がん性、変異原性および/または催奇形性であることが知られている。以下の表1は16の重要なP A H sとそれらの沸点を示している。

【0009】

10

20

30

【表1】

PAHsと沸点

PAH	沸点(摂氏)
アントラセン	342
アセナフテン	96.2
アセナフチレン	275
ベンズ(a)アントラセン	400
ベンズ(a)ピレン	360
ベンズ(b)フルオランテン	データなし
ベンズ(ghi)ペリレン	550
ベンズ(k)フルオランテン	480
クリセン	448
ジベンズ(a, h)アントラセン	524
フルオランテン	375
フルオレン	375
インデノ(1, 2, 3-cd)ピレン	530
ナフタレン	218
フェナントレン	340
ピレン	404

10

20

30

【0010】

PAHsは熱分解処理の結果形成される。当然のことながらPAHsは石炭や原油など有機物質の熱分解中や、ゴムやポリマー複合材料の熱分解中に形成される。その結果、熱分解カーボンブラックはバージン・再生に関わらず一般に比較的高いレベルのPAHsを含む。PAHsによる健康および環境への悪影響の懸念から、カーボンブラック、特に食品に接触する用途のプラスチック材料や製品の製造に使用されるカーボンブラック中のPAHsレベルを引き下げるよう、社会や規制当局からの圧力が高まっている。

【0011】

ポリマー複合材料のような商品に現在使用されているバージンカーボンブラックへの完全または部分的な代替品として、このような商品に信頼性よく配合することができるpCBへのニーズは依然として存在する。更には、PAHsレベルが低く、商品に信頼性よく配合することができるpCBへのニーズが存在する。

【0012】

上記背景の説明は、本発明と関連する可能性があると出願人が考える公知の情報の提供を目的としている。前述の情報が本発明に対する先行技術を構成することを必ずしも認める意図ではなく、またそのように解釈されるべきではない。

【発明の概要】

【0013】

本出願にはバージンカーボンブラック(vCB)製造の原材料としての熱分解油(pOIL)の用途を開示する。pOILは、非常に高い割合の芳香族含有物と、vCBの製造に適した固有の特性を有している。

【0014】

加えて、タイヤ複合材料は、重量において以下の組成(ゴム製造協会による)の天然および合成ゴムで構成される:乗用車用タイヤ(天然ゴム14%および合成ゴム27%)、

40

50

トラック用タイヤ（天然ゴム27%および合成ゴム14%）。そのため、タイヤ複合材料からのpOILは、天然ゴムに由来するある程度持続可能な油といえよう。

【0015】

他の一態様では、低PAHカーボンブラックを生産するための使用済みタイヤに由來した熱分解油を開示する。

【0016】

本出願の一態様においては、pOIL由来のVCBであって、揮発性分が少量であってトルエン透過率が90%以上(ASTM D1618)であり、10μg/g未満の多環芳香族炭化水素(PAH)を含みうるVCBを提供する。

【0017】

重量換算で、乗用車および軽トラックからのタイヤは、生じる廃タイヤの約84パーセントを占めている。大型トラックやバスのタイヤは生産される廃タイヤの15パーセントであり、重機やオフロード、飛行機用タイヤなどが残り1パーセントを構成する。平均で、乗用車用タイヤは新品で25ポンド、廃棄時は20ポンドの重量であり、トラックやバスのタイヤは新品で120ポンド、廃棄時には100ポンドの重量である。一実施形態では、ポリマー複合材料はゴム複合材料であり、タイヤ複合材料は重量において以下の組成の天然および合成ゴムで構成される：乗用車用タイヤ（天然ゴム：合成ゴムは14%：27%）、トラック用タイヤ（天然ゴム：合成ゴムは27%：14%）。これらのゴムは熱分解されて常温常圧下で炭化水素ガスを生成し、凝縮性ガスは熱分解油になる。

【0018】

本出願の他の一態様においては、タイヤは、天然ゴム(NR)や、NRを持続可能な原料とするスチレンブタジエン(SBR)のような、ポリマーを主として含む。天然ゴムは、インドゴムや生ゴムとも呼ばれ、いくつかの植物から生産される乳状コロイドであるラテックスにもともと由来するエラストマー（ゴム状炭化水素ポリマー）である。従ってpOILはある程度持続可能な油といえよう。

【0019】

本出願の他の一態様においては、タイヤの熱分解プラントは二つのカーボンブラック製品を製造することができる。一つはタイヤ熱分解のプロセスによるpCBで、pOILは揮発性分が極少量のVCBを生産するために使われる。

【0020】

回収された資源であるpCB、pOIL、pOILからの不凝縮ガス、およびスチールを製造する廃タイヤの総合プラントを保有し、またVCB生産のためにpOILを使用することは、タイヤとカーボンブラック製造業者にとって、グリーン製品の管理へさらに進出することを助け、タイヤ、ゴム製品およびカーボンブラックの生産の際の二酸化炭素排出量の全体量を削減することを助ける。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】熱分解されたタイヤ油(pOIL)の蒸留曲線のグラフである。

【図2】一體的なタイヤ熱分解およびカーボンブラック製造の全体のプロセスフローの図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

前述の記載及び以下の記載は例示的および解説的なものであり、本発明や特許請求の範囲のさらなる説明の提供がその目的である。

【0023】

特に他の定義がない限り、本明細書で使用するあらゆる技術的、科学的用語は、本開示の内容が属する分野における当業者に一般的に理解されているものと同じ意味である。

【0024】

本明細書で使用する単数形の「a」、「an」及び「the」は明確な指示がないかぎり複数形の意味も含む。

10

20

30

40

50

【0025】

本明細書における「備える」(comprising)という用語は、その語に続く一覧が網羅的ではなく、他の適切な要素、例えば1または2以上の更なる特徴、構成要素、および/または成分を、必要に応じて含んでも含まなくてもよい、との意味に理解される。

【0026】

「カーボンブラック」は、管理された状態下でガス状または液状の炭化水素の不完全燃焼または熱分解により通常製造される、コロイド粒子の形状をした実質的に純粋な元素状炭素である。

【0027】

本明細書における用語「バージンブラックカーボン」、「ファーネスカーボンブラック」及び「vCB」は、化石燃料からつくられるカーボンブラックを意味する。 10

【0028】

「熱分解油」または「pOL」は熱分解プロセスから生じた油である。

【0029】

「pCB」はタイヤの熱分解プロセスにより回収されたカーボンブラックである。

【0030】

「pGAS」は熱分解プロセスにより製造されるガスである。

【0031】

用語「商業用カーボンブラック」は本明細書において非再生化石燃料から製造されるカーボンブラックを意味する。 20

【0032】

バージンカーボンブラック製造のための原材料は空気、油、ガスであり、必要に応じて添加物が加えられる。ファーネスブラック法には重質の芳香族油が好適である。カーボンブラック製造装置におけるプロセスの中心はリアクターである。かかる装置における最初の産物は、エアロゾルの形態で浮遊した、プロセスガスおよびカーボンブラックの混合物である。このエアロゾルは冷却され、カーボンブラックとプロセスガス(排ガス)とを分離する捕集システムに送られる。捕集されたvCBはその後高温のサイクロンと電気集塵装置を通過することで排ガスから分離される。綿毛状のアニールされたvCBはその後ペレットに凝縮される。この方法により製造されたアニール化カーボンブラックは、PAH含有量が非常に低いものである。 30

【0033】

本発明及び本発明の他の態様やさらなる特徴に関してよりよく理解するために、以下にpOLの主要な特性をいくつか挙げる。

【0034】

pOLの詳細な特性評価はガスクロマトグラフィー・質量分析法を用いた。試料は高芳香族である。同定できる主な化合物はベンゼン、トルエンとその他の芳香族含有物であり、オレフィン、ジオレフィン及び環状オレフィンもクロマトグラムの揮発性の高い部分に存在する。同定された他の化合物には、含硫黄、含窒素および含酸素のPAHが含まれる。試料中のpOLは軽質と重質の二つの領域に分離される。以下はこれら二領域の特性である。 40

【0035】

軽質域

- ・ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、及びスチレンは、ガソリンの領域において同定された最も豊富な化合物である。

- ・この領域内のその他の化合物の大部分は置換ベンゼンである。

- ・環状及び直線状のオレフィンが、この領域の最軽質部に確認された。

- ・この領域のその他の化合物にはチオフェン、ベンゾニトリルが、また場合により少量の含酸素芳香族化合物が認められた。

【0036】

重量域

50

20

30

40

50

- ・2から4の環をもつ多環芳香族炭化水素(PAH)は、本報告で同定された残りの化合物の大部分である。
- ・この領域で同定された最も豊富な化合物は、ナフタレン、置換ナフタレンおよび置換インデンである。
- ・その他の化合物はビフェニルおよび置換ビフェニル、ならびに高分子量PAH及びそのアルキル置換アナログである。
- ・さらに、少量程度の含硫黄PAH(ベンゾチオフェンおよびジベンゾチオフェンを含む)、ベンゾチアゾールが認められた。

【0037】

分析された油の試料は、合計硫黄含有量(ASTM 1552)1.18%wt、比重(ASTM 4052)981.4kg/m³、粘度(ASTM 445)2.63(CST)、燃焼熱42MJ/kgであった。

【0038】

図1は約100の米国鉱山局指数(BUREAU OF MINES CORRELATION INDEX, B M C I)を示す熱分解油(p O I L)蒸留曲線の例である。

【0039】

通常p G A Sは水素、メタン、二酸化炭素(微量)、酸素(微量)、水蒸気(微量)、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、および熱容量約600btu/scfの窒素から構成される。

【0040】

カーボンブラック、油、ガスおよびスチールの回収を伴うタイヤ熱分解に関し多様な特許が付与されている。米国特許公開第2011/0200518号は、タイヤゴムなどのゴム複合材料からの再生熱分解カーボンブラック(p C B)の製造プロセスを開示する。

【0041】

本出願は、特定のプロセスの技術を適用することにより、v C Bの製造にp O I Lを使用することを提案する。タイヤに由来するp O I Lから得られるv C Bは、PAH含有量を非常に低く製造できる。p O I Lはファーネスブラック法によるv C Bの製造に使用できる。v C Bの製造の技術に関わる者は、v C Bを異なる仕様にて製造する方法を知るであろう。例えば、米国特許5593644、米国特許4339422は高品質カーボンブラックの製造方法を公表しているが、二つの特許のいずれも、PAHが少量のv C Bを製造するという課題に対処していない。

【0042】

大量の芳香族炭化水素を含むp O I Lは、v C B製造のための好適な原材料である。米国特許第4527069はB M C I(BUREAU OF MINES CORRELATION INDEX, 米国鉱山局指数)を参照し芳香族性について述べている。

【0043】

B M C I = 48, 640 / K + 473.7 G - 456.8

K = 平均沸点, ケルビン

G = 力氏60度での比重

【0044】

カーボンブラックストラクチャー：個々のカーボンブラックの凝集体は、ランダムな大きさの粒子のランダムな構成であるように生じるが、凝集体を扱う際には、膨大な数が関与し、それら個別の要素全ての平均効果がコントロールされねばならない。

【0045】

カーボンブラック凝集体の形態は粒子の形態と同様に複雑である。凝集体の大きさは変化し、またその大きさの分布も変化する。それらは半球形状の粒子のグループや際立った長さのグループを形成する。凝集体は高密度で一体構造の場合もあり、隙間のある格子のような構造の場合もある。この変数は凝集体密度と呼ぶことができ、単位質量あたりの凝集体数に直接影響する。凝集体数はカーボンブラックの形態の変化によりゴム化合物に変化が見られるときの主要要因と考えられる。単位質量あたりの数の増加にともない凝集体

10

20

30

40

50

の格子空間は減少し、空間をつなぐその部分のエラストマーの可動性に影響する。これらに関してもやはり凝集体の特性を識別するための便利な方法は未だ考案されていない。

【0046】

一般的に、粒子の大きさに依存しないそれら凝集体の属性は「ストラクチャー」と総称される。高ストラクチャーは、より多くの粒子数を持つ凝集体での傾向を含み、狭い中心核をもった鎖のようなクラスターに結合される粒子も含まれる。中核部にランダムな分岐がある場合もある。

【0047】

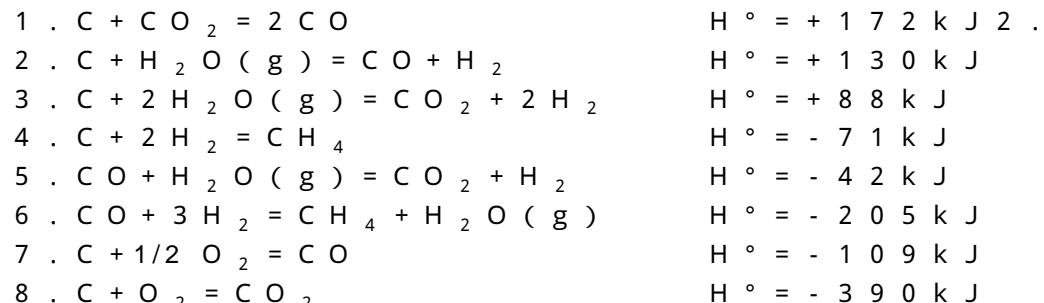
高芳香油は高ストラクチャーのカーボンブラックの製造に適しており、低芳香油は低ストラクチャーのカーボンブラックに適している。通常 60 から 100 の BMC I は低ストラクチャーのカーボンブラックに適しており、100 から 130 の BMC I は高ストラクチャーのカーボンブラックに適している。前述の通り p O I L は、平均沸点温度 130 - 560 および平均比重 0.985 のもとで約 100 の BMC I を有する。

【0048】

CB 製造における初期段階は、本出願の一実施形態に係る p O I L の熱分解である。熱分解には反応段階はない。以下が v CB 生成物質における典型的な反応である。

【0049】

炭素質カーボン形成のための気化反応：



H° は温度 298 、圧力 0.1 MPa (1 気圧) における 1 モルの純物質の反応エンタルピーである。

【0050】

1 - 3 の反応を進行させるために必要なエネルギーは、式 7 と 8 に示すとおり、通常は部分酸化を通して供給される。ガス化装置内の部分酸化プロセスでは高い熱伝達率が達成できるため、このプロセスはしばしばガス化の自己熱型の方法とみなされる。多くの場合、供給材料の質量流量の 20 から 30 パーセントは、供給材料を熱分解するためおよび熱分解産物のガス化の完了のために要するエネルギーを供給するために消費される。

【0051】

部分酸化プロセスに必要な酸素は空気、酸素富化空気、または異なる圧力域での純酸素により供給される。上記式 4 に示すメタン化反応に基づく水素により進行するガス化または水素添加ガス化を使用することで、原材料および他のガス状産物と水素との反応も、式 4 - 6 で示すように、これらの反応の継続に要するエネルギーを供給できる。これは発熱反応であり、気化温度を維持するために使うことができる。さらに、蒸気と水素の存在下での一酸化炭素の発熱反応 (式 5 および 6) は、部分酸化の必要なしに、活性炭素チャーのガス化を維持するために必要な更なるエネルギーを供給する。

【0052】

本開示および本発明の実施形態では、p O I L を原料として v CB が製造される。製造された v CB 製品における多環芳香族炭化水素 (PAH) の含有量は約 20 μg / g 未満であり、好ましくは PAH が約 10 μg / g 未満である。ある実施形態では v CB 中の PAH 濃度は 5 μg / g かそれ以下である。この PAH の水準は、むしろ大抵のバージンカーボンブラックのそれよりも低いものとなっている。低 PAH レベルのカーボンブラックは、ポリマー複合材料の製造においてポリマー複合材料の属性 (たとえば機械的特性やレオロジー特性) を損なったり著しく損なうことなく成功裏に使えることがわかっている。

10

20

30

40

50

【0053】

本明細書に示すように、低PAHレベルは以下16のPAH：ナフタレン、アセナフチレン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ベンゾ(a)アントラセン、クリセン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、インデノ(1,2,3-cd)ピレン、ジベンズ(a,h)アントラセン、及びベンゾ(g,h,i)ペリレンの合計濃度により決定された。 \vee CBが付加的なPAHを含む場合があるが、トルエン変色テストによると、存在するとしても \vee CB中のPAH濃度全体に著しく影響しない程度の非常に低い濃度である。しかし本明細書の開示に \vee CB中のPAH合計量の記述がある場合は、列挙された特定のPAH量は上記16のPAHの量を測定することで得られた合計のみを意味する。

10

【0054】

当該 \vee CBにより代替される商業用カーボンブラックは、例えばASTM仕様カーボンブラックであるがこれに限定されず、具体的には、N110、N121、N125、N220、N231、N234、N242、N293、N299、N326、N330、N339、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N630、N650、N660、N683、N762、N765、N774、N787及び/又はN990カーボンブラックなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0055】

タイヤ熱分解

図2に、本明細書で述べるところの実施形態のプロセスの説明のために用いる全体のプロセスフローである。ライン(1)の破碎タイヤは熱分解反応器であるか焼炉(A)に取り込まれ、酸素がない状態で間接加熱を受ける。ガス状成分の放出とカーボン粒子のエント雷インメントにより熱分解が起こり、これらはライン(4)から上昇して高温サイクロン(C)に送られ、ガス状成分とカーボン粒子とに分離される。ライン(37)はか焼炉のバーナーに供給される高温ガスの供給口であり、ライン(2)はバーナー排気口である。高温の \vee CB、スチールおよび線維質材料がライン(38)を経て冷却器(B)へ入る。これら材料の温度は水による間接冷却で下げられ、ライン(8)を経て \vee CBの選鉱に入る。ごく少量のガス状成分が冷却器から放出されライン(5)を経てサイクロン(C)に出て行く。高温サイクロン(C)から出た \vee CBはライン(7)を経て \vee CB選鉱プロセスに行く。ライン(6)を経てサイクロン(C)を出た高温の pGAS は、微粒子の除去を確実にするため複式熱油フィルター(D)に送られる。フィルター(D)に捕集された微粒子はライン(9)を通り選鉱プロセスに加えられる。ライン(10)を経て、微粒子が除去された高温 pGAS は第一予備水凝縮器(E)およびその後に第二水凝縮器(F)に入り、高温 pGAS はそこで POIL と冷却された非凝縮性の pGAS とに分離される。

20

【0056】

上記に述べた凝縮方法は比較的単純な POIL 製造方法である。他の実施形態ではガス状成分は充填カラムに凝縮される。ガス状成分を充填カラムに凝縮することにより、リターンスプレーにおける凝縮され冷却された油の流量と充填層の深さとを管理することで高いBMC I指数の POIL を得ることができる。このように塔を出していくガスの温度は管理する事ができ、 POIL のBMC I数値も変化させることができる。

30

【0057】

凝縮された POIL はライン(11)を出て POIL 貯蔵タンク(G)に捕集される。 pGAS はライン(12)を出て湿式スクラバー(J)に入る。つくられた水酸化ナトリウム溶液はライン(14)から湿式スクラバータンク(K)に供給される。使用済みスクラバー廃液はライン(22)を経てポンプ(N)に汲み上げられライン(23)を経て排水処理システムに排出される。再循環されたスクラバー液はライン(18)を通ってポンプ(M)に汲み上げられ、ライン(17)を経て放出され、ガス除去のためにスクラバー(J)へ戻される。洗浄された pGAS はライン(15)を介して送風機(O)により通風され、その後ライン(19)を経て圧縮機(P)で圧縮され、ライン(20)を経てガ

40

50

ス貯蔵タンク (Q) に送られる。ライン (21) はミル粉碎の後 p G A S をペレット乾燥器へ送る供給ラインである。

【 0 0 5 8 】

カーボンブラックの製造方法

カーボンブラックは最も古い工業製品の一つとして数えられる。最も一般的な製造方法はファーネスブラック法である。これまでに多くの企業や発明者が特許を得ている。付与された特許の例を数例あげると、米国特許第 3 0 1 0 7 9 0 号、第 1 4 3 8 0 3 2 号、第 2 5 6 4 7 0 0 号、第 3 4 9 0 8 6 9 号、第 3 9 2 2 3 3 5 号、第 3 2 5 6 0 6 5 号及び第 4 5 4 0 5 6 0 号がある。それ以降も、初期の特許を基にしたカーボンブラックの製造方法や特殊なタイプのカーボンブラックに関する様々な改良特許が付与されてきた。当該分野の当業者には既知の従来の技術は、v C B 製造の製造に使用することができる。原材料は油、ガス、空気および添加物（例；塩化カリウム）である。天然ガスは、ガス状炭化水素のなかでも最も多く使用される原料である。芳香族含有量の高い油は製品収率の観点から特に有利である。原材料は蒸発させる必要があり、原料油の沸点は高すぎてはならない。全ての原材料は、v C B の製造における燃焼および化学反応の前に、熱交換器を通して予熱される。本技術分野の当業者は、温度上昇の燃料としてガスが使用されるのみでなく、油の一部はv C B に変換されるかわりに消費されることを認識している。およその概算で 1 キロの油から約 0 . 7 キロの v C B が得られる。しかし油の芳香族性は v C B の収率に影響し、結果として v C B 製造による排ガスのエネルギー含量は高い。現代のカーボンブラック設備はその消費電力量の約 3 倍の電力を生み出し、余剰分は地域の電力会社に売却されている。

10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

図 2 では、予熱された p G A S がライン (30) から、また空気がライン (29) から C B 反応チャンバー (R) に入り、p O I L は凝縮オイルタンク (G) からポンプ (H) により汲み上げられ、ライン (24) を介して二重フィルター (I) を通過し、ライン (25) を経てオイル貯蔵タンク (L) へ行く。ライン (26) から、p O I L がポンプ (U) によって運ばれ、ライン (27) を経て二重フィルター (V) を通過し、最後にライン (28) を経て運ばれ、余熱されて、反応炉内の p O I L / 空気の燃焼帯から下流の反応チャンバー (R) に注入される。反応帯のなかで形成された v C B は反応チャンバーの出口に向かって移動し、出ていく前にライン (39) で低溶解固形物 (1 0 0 p p m 以下) の入ったクエンチ水によって化学反応を止められ、排出されるガスと v C B の温度を下げられる。使用されるクエンチ水の量は、混合物の温度が 6 0 0 より高く 8 0 0 より低いに保たれるよう制御されている。この温度の範囲は約 5 μ g / m L の低 P A H 量の v C B の達成に役立っている。この混合物はライン (31) を通って出ていき、v C B 分離のために高温サイクロン (S) に入る。小さい体積の v C B と排ガスとはサイクロン (S) の上部を出て、ライン (32) を通り静電集塵装置 (T) に入る。v C B はライン (33) とライン (35) を経て回収され v C B 貯蔵タンク (W) へ送られる。排ガスはライン (34) から排出され、v C B は貯蔵タンク (W) からライン (36) を経てペレット化プロセスに送られる。高温沸点の P A H の濃縮を防ぐため、v C B と排ガスとの分離における P A H 量は制御されている。これを達成する方法のひとつとしては、これらの混合物の分離時の温度を確実に 6 0 0 より低くすることである。別の方針として、カーボンブラックをチャンバー内で P A H の蒸発除去のために必要な温度に再加熱することで、または溶剤を用いて P A H S を抽出することで、P A H レベルを製造後に管理することができる。しかし、再加熱と溶剤抽出のためには、混合物の分離時の温度制御のために別途稼働ユニットを必要とする。

【 0 0 6 0 】

v C B ペレットは、界面活性剤補助湿式ペレット化か他の結合剤を含む湿式ペレット化の標準技術を用いて調製することができる。

【 0 0 6 1 】

ある実施形態では、製造される v C B はトルエン透過率が 9 0 % を超える。ある実施形

50

態では、製造されるvCBにおいて多環芳香族炭化水素(PAH)の含有量は約10g/g未満である。ある実施形態では、製造されたvCBにおける(PAH)の含有量が約5μg/mL未満である。ある実施形態では、製造されたvCBの硫黄含量は1.5%未満か1.5-2%である。ある実施形態では、製造されたvCBの灰分はわずか0.25%以下であり、または0.5%以下である。

【実施例】

【0062】

実施例1：タイヤ熱分解とpOILを使用したvCBの製造によるvCB/pCBの全体生産量

この例では、およそ乗用車用廃タイヤ200万に相当する、年20,000Mtの稼働能力のタイヤ熱分解プラントを想定する。プラントは以下の稼動条件と生産量を基に稼動する。

温度 セ氏	圧力 kPa	固形物 (質量%)	液体 (質量%)	ガス (質量%)	鋼鉄 (質量%)	その他 (質量%)
450-600	101	35	45	20	10	1

【0063】

下記は生産量の一覧である。

供給(Mt)	pCB(Mt)	vCB(Mt)	pGAS(Mt)	スチール(Mt)
20,000	6230	5607	3560	2000

【0064】

このように、乗用車用廃タイヤ10kg相当で、3.02kgの(pCB)、2.80kgの(vCB)、1.78kgの(pGAS)および2.00kgの(スチール)が生産される。

【0065】

化学反応によりpOILが消費されるためvCB量が少ないと留意されたい。pGASは熱分解プロセス、ペレット乾燥機の運転に使用されvCBプロセスの燃料として供給される。vCBプロセスからの俳ガスは発電用に使用する事ができる。

【0066】

実施例2：多環芳香族炭化水素(PAH)含有とトルエン抽出分析

上述の通りPAHは毒性があり、発がん性、突然変異原性及び催奇形性が知られている。米国EPAは32のPAHを指定汚染物質として指定している。更にそれらはEUのR.E.A.C.H.(化学物質の登録、評価、許可及び規制(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals))、米国のTSCA(有害物質規制法(Toxic Substance Control Act))とカナダのDSL/NDSL(国内物質リスト/非国内物質リスト(Domestic Substances List/Non Domestic Substance's List))により厳しく規制されている。

【0067】

トルエン抽出物の透過率

本試験の目的は、試料中に存在するトルエン可溶性の脱色残留物、すなわちPAH量の評価を提供することである。vCBの最初のバッチの試料および商業CBがASTM D1618-99(2004年に再承認)に準じて分析された。

【0068】

トルエン抽出物におけるPAHの定量分析

商業用CBとvCBバッチ中の一般PAHの量を測定するため、上記ASTM D16

18-99に準じて行われた試験により得られたトルエン抽出物をG C - M Sにより分析した。

【0069】

【表2】

商業用CBおよびvCBのPAH含有量／トルエン抽出物分析

試験	商業用CB-N234	商業用CB-660	vCB
トルエン脱色(%T)	86.5	48.2	94.7
PAH(μg/g)	220	150	8.7

10

【0070】

結論

トルエン脱色試験結果では、vCBバッチは高い透過率数値(94.7%)を示し、例えばN660では約48%の数値示されるなど、vCBバッチは二つのいずれの商業用CB試料より高い透過率数値であった。この事により、大部分がPAHであるトルエン可溶物は、商業用CBよりvCB中でより少量であることがわかる。さらにこれを裏づけるのは結果として生じた抽出物のG C - M Sによる分析である。混合物の温度が600より高く800より低く保持・持続されるよう、使用されるクエンチ水が管理された場合に、vCBバッチは商業CB試料よりPAHsレベルが顕著に低く、一部の例では2桁も低いことが明らかとなった。混合物のこの温度範囲は、約5μg/gmの低いPAH量のvCBを実現することを助ける。

20

【0071】

総合的にこれらの結果によりvCBのPAHレベルが商業用CB試料に比べ際立って低いことがわかる。

【0072】

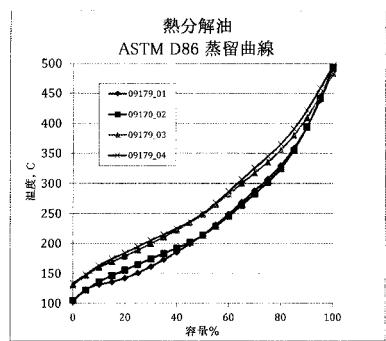
本明細書に言及されたすべての刊行物、特許および特許出願は、本出願の属する技術分野の当業者の技術水準を示したものであり、個々の刊行物、特許、または特許出願が具体的かつ個別に参照により組み込まれると示されたのと同程度に、本明細書で言及するすべての刊行物、特許および特許出願は、本明細書に参照により組み込まれる。

30

【0073】

説明した方法は従って色々な意味で異なる場合がある。一部の例では、プロセスのステップは違う順序で行われる場合もありえる。ある実施形態ではステップが一つか二つ省かれる場合もありえる。一部の例では、異なる実施形態を組み合わせ、ある実施形態のステップを他の実施形態において行う場合もありえる。

【図1】



【図2】

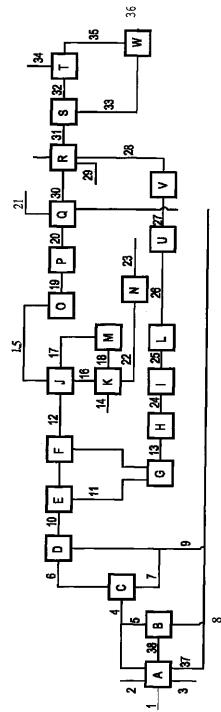


FIGURE2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2013/000478												
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C09C 1/48 (2006.01), B29B 17/00 (2006.01), C01B 31/02 (2006.01), C08C 19/08 (2006.01), C08J 11/10 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C09C 1(2006.01), B29B 17/00 (2006.01), C01B 31/02 (2006.01), C08C 19/08 (2006.01), C08J 11/10 (2006.01)</p>														
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>														
<p>Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Canadian Patents with keywords: pyrolytic, pyrolysis, oil, carbon black EPPODOC with keywords: pyrolytic, pyrolysis, oil, carbon black</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CA2255211A1 (AFFOLTER J. et al.) 04 June 1999 (04-06-1999) *complete document*</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CA2268675A1 (VOGLER C. et al.) 09 October 1999 (09-10-1999) *page 21, line 19 to page 22, line 2; page 28, line 30*</td> <td>1, 3, 7, 8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CA1114764 (SIMONE A.) 22 December 1981 (22-12-1981) *page 4, lines 17-27; page 9, lines 5-9*</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CA2255211A1 (AFFOLTER J. et al.) 04 June 1999 (04-06-1999) *complete document*	1-6	X	CA2268675A1 (VOGLER C. et al.) 09 October 1999 (09-10-1999) *page 21, line 19 to page 22, line 2; page 28, line 30*	1, 3, 7, 8	X	CA1114764 (SIMONE A.) 22 December 1981 (22-12-1981) *page 4, lines 17-27; page 9, lines 5-9*	1
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	CA2255211A1 (AFFOLTER J. et al.) 04 June 1999 (04-06-1999) *complete document*	1-6												
X	CA2268675A1 (VOGLER C. et al.) 09 October 1999 (09-10-1999) *page 21, line 19 to page 22, line 2; page 28, line 30*	1, 3, 7, 8												
X	CA1114764 (SIMONE A.) 22 December 1981 (22-12-1981) *page 4, lines 17-27; page 9, lines 5-9*	1												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>														
<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search 20 June 2013 (20-06-2013)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 16 August 2013 (16-08-2013)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476</p>		<p>Authorized officer Sébastien Chouinard (819) 994-1607</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2013/000478

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date		
CA2255211A1	04 June 1999 (04-06-1999)	CA2255211A1 EP0928817A1	04 June 1999 (04-06-1999) 14 July 1999 (14-07-1999)		
CA2268675A1	09 October 1999 (09-10-1999)	AU756346B2 AU2369799A BR9902038A BR9902038B1 CA2268675C CN1232842A CN1172994C CZ9901225A3 CZ298774B6 DE19839925A1 DE69921221D1 DE69921221T2 EG22412A EP0949303A1 EP0949303B1 ES2226221T3 HRP990103A2 HRP990103B1 HU9901008D0 HU9901008A2 HU9901008A3 HU221179B1 ID23999A JPH11335585A JP2012136711A MY119844A PL332442A1 PL196825B1 PT949303E TR9900767A2 TR9900767A3 US6056933A US6251983B1 ZA9902644A	09 January 2003 (09-01-2003) 21 October 1999 (21-10-1999) 11 April 2000 (11-04-2000) 13 January 2009 (13-01-2009) 11 December 2007 (11-12-2007) 27 October 1999 (27-10-1999) 27 October 2004 (27-10-2004) 16 February 2000 (16-02-2000) 23 January 2008 (23-01-2008) 14 October 1999 (14-10-1999) 25 November 2004 (25-11-2004) 16 February 2006 (16-02-2006) 29 January 2003 (29-01-2003) 13 October 1999 (13-10-1999) 20 October 2004 (20-10-2004) 16 March 2005 (16-03-2005) 31 December 1999 (31-12-1999) 30 April 2005 (30-04-2005) 28 June 1999 (28-06-1999) 29 November 1999 (29-11-1999) 28 December 1999 (28-12-1999) 28 August 2002 (28-08-2002) 14 June 2000 (14-06-2000) 07 December 1999 (07-12-1999) 19 July 2012 (19-07-2012) 29 July 2005 (29-07-2005) 11 October 1999 (11-10-1999) 29 February 2008 (29-02-2008) 31 January 2005 (31-01-2005) 21 April 2000 (21-04-2000) 21 April 2000 (21-04-2000) 02 May 2000 (02-05-2000) 26 June 2001 (26-06-2001) 08 October 1999 (08-10-1999)	22 December 1981 (22-12-1981) DE2834475A1 DE2834475C2 FR2400548A1 FR2400548B1 GB1601644A IT7850691D0 IT1107957B JPS6432602A JPH0144272B2 NL7808537A NL184788B NL184788C US4207168A	22 December 1981 (22-12-1981) 01 March 1979 (01-03-1979) 21 May 1987 (21-05-1987) 21 May 1987 (21-05-1987) 16 March 1979 (16-03-1979) 11 October 1985 (11-10-1985) 04 November 1981 (04-11-1981) 10 August 1978 (10-08-1978) 02 December 1985 (02-12-1985) 09 March 1979 (09-03-1979) 26 September 1989 (26-09-1989) 20 February 1979 (20-02-1979) 01 June 1989 (01-06-1989) 01 November 1989 (01-11-1989) 10 June 1980 (10-06-1980)
CA1114764A1	22 December 1981 (22-12-1981)				

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC