



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 45442

(13) C2

(51) 6 B01J23/70

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАТАЛІЗАТОР НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО МІСТЯТЬ ВУГЛЕВОДНИ

1

2

(21) 98094786

(22) 11 09 1998

(24) 15 04 2002

(46) 15 04 2002, Бюл. № 4, 2002 р

(72) Прилуцький Емануїл Вольфович, Прилуцький Олег Вольфович

(73) Прилуцький Емануїл Вольфович, Прилуцький Олег Вольфович

(56) UA, №10442 A1, 25 12 1996

SU, №169858 A1, 15 12 1991

EP, №0863197 A1, 09 09 1998

EP, №0535253 A1, 07 04 1993

EP, №0612628 A1, 31 08 1994

(57) 1 Катализатор низькотемпературного піролізу вуглеводневих полімерних матеріалів, що має залізовуглецевий компонент у вигляді мікроскопічних частинок вуглецю і ультрадисперсних частинок заліза, який відрізняється тим, що він додатково містить металовуглецевий компонент, який отримано як продукт упарювання і піролізу дисперсії, що містить щонайменше одну таку, що розкладається при нагріванні з утворенням оксиду, сіль металу VIII групи Періодичної системи, який вибраний з групи, що складається із заліза, нікелю і кобальту, вуглевод і легколеткий сольвент

2 Катализатор за п. 1, який відрізняється тим, що зазначені залізо- і металовуглецевий компоненти взяті в співвідношенні (в процентах по масі)

| | |
|----------------------------|-------|
| залізовуглецевий компонент | 70-98 |
|----------------------------|-------|

| | |
|----------------------------|------|
| металовуглецевий компонент | 2-30 |
|----------------------------|------|

3 Катализатор за п. 1 або за п. 2, який відрізняється тим, що металовуглецевий компонент отримано як продукт упарювання і піролізу дисперсії, яка нарівні з зазначеною щонайменше однією такою, що розкладається при нагріванні з

утворенням оксиду, сіль металу VIII групи Періодичної системи, який вибраний з групи, що складається із заліза, нікелю і кобальту, вуглевод і легколетким сольвентом, містить заздалегідь отриманий залізовуглецевий компонент

4 Катализатор за п. 1 або за п. 2, або за п. 3, який відрізняється тим, що металовуглецевий компонент є продуктом упарювання і піролізу дисперсії, що містить сіль заліза, вуглевод і легколеткий сольвент

5 Катализатор за п. 4, який відрізняється тим, що металовуглецевий компонент є продуктом упарювання і піролізу дисперсії, що містить сіль заліза, вуглевод, вибраний з групи, що складається з моно- і дисахаридів, і легколеткий сольвент

6 Катализатор за п. 5, який відрізняється тим, що металовуглецевий компонент є продуктом упарювання і піролізу дисперсії, що містить сіль заліза, водорозчинний високомолекулярний вуглевод, вибраний з групи, що складається з крохмалю і водорозчинних ефірів целюлози, і воду як легколеткий сольвент

7 Катализатор за п. 6, який відрізняється тим, що залізо і вуглець в залізовуглецевому компоненті присутні в кількості (в моль-процентах)

| | |
|--------|------------|
| залізо | 1,35-48,15 |
|--------|------------|

| | |
|---------|-------------|
| вуглець | 53,85-98,65 |
|---------|-------------|

8 Катализатор за п. 4, який відрізняється тим, що залізо і вуглець в металовуглецевому компоненті присутні в кількості (в моль-процентах)

| | |
|--------|-----------|
| залізо | 0,22-2,33 |
|--------|-----------|

| | |
|---------|-------------|
| вуглець | 97,67-99,78 |
|---------|-------------|

9 Катализатор за п. 1, який відрізняється тим, що залізо присутнє в ньому у вигляді частинок з розмірами від 50 до 8000 Å

Винахід стосується якісного і кількісного складу катализаторів низькотемпературного піролізу вуглеводневих полімерних матеріалів, переважно відходів гуми

Тут і далі

терміном "вуглеводневі полімерні матеріали" позначені здатні до набухання в органічних розчинниках переважно композиційні матеріали, які містять зв'язуючі, що отримані полімеризацією або сополімеризацією алкенів, алкадієнів, алкатрі-

(13) C2

(11) 45442

(19) UA

енів, циклоалкенів, циклоалкадієнів і циклоалкатрієнів і/або їх похідних як в чистому вигляді, так і з застосуванням зшивальних агентів, і звичайно такі наповнювачі, що важко видаляються, а переважно позначена гума на основі вулканізованого натурального і/або синтетичного каучуку,

терміном "відходи гуми" позначені довільні за конструкцією, початковими розмірами і призначенням зношені гумотехнічні вироби

Фахівцям ясно, що відходи гуми є найбільш масовим видом вуглеводневих полімерних матеріалів. Тому все, що далі буде сказано стосовно відходів гуми, може бути сказано і про інші здатні до набухання в органічних розчинниках вуглеводневі полімерні матеріали. Фахівцям також ясно, що зношені шини пневматичних коліс довільних транспортних засобів і, особливо, шини з металевим кордом (далі скорочено - металокордом) нині є основним джерелом відходів гуми. Тому все, що далі буде сказано стосовно гуми, яку містять зношені шини, може бути сказано і про інші відходи гуми

Загальновідомо, що відходи гуми можуть слугувати джерелом цінних вторинних ресурсів. Однак їх видобуванню перешкоджають висока міцність хімічних зв'язків в макромолекулах вулканізованих каучуків і трудність відділення гуми від арматури, яка звичайно є в гумотехнічних виробах. Крім того, більшість відомих методів і засобів деструкції гуми небезпечні через істотне забруднення довкілля сполуками сірки, канцерогенною сажею і деякими іншими токсичними речовинами

Також загальновідомо, що шини, які не підлягають відновленню, і, особливо, шини з металокордом, є одним з найбільш серйозних забруднювачів природного середовища навіть в неперобленому стані. Так, тільки в США в останні 10 років щорічно зношуються біля 250 мільйонів шин, а їх загальна кількість на звалищах перевищує 3 мільярди. Тому проблема позбавлення від зношених шин відчувається тим гостріше, чим більш економічно розвинена яка-небудь країна і чим менше її територія

Стосовно шин з текстильним кордом, механічне дроблення і розкришування яких енергетичне і екологічно прийнятне, зазначена проблема вирішувалася і донині нерідко вирішується

або шляхом механічної ж сепарації розкришених шин з отриманням гумової крихти і целюлозовмісних волокнистих матеріалів, що роздільно утилізуються (див., наприклад, US Patent 1,607,291, 1926р.),

або деполімеризацією гуми, наприклад в парових автоклавах під тиском (US Patent 2,447,732), або в апаратах піролізу під вакуумом (US Patent 4,740,270) і інш

Стосовно ж зношених шин з металокордом чисте механічне дроблення суцільних шин і розкришення шматків при температурі навколишнього середовища енергетично невідповідні

Ще недавно проблему позбавлення від таких шин в деяких країнах частково вирішували екологічно надто небезпечним шляхом - спаленням (див., наприклад, статтю "Tire Recycling Plant Tire Up" в журналі "Modern Tire Dealer", 1987, №8, с 6)

При цьому металокорд перетворювався в іржу невизначеного складу, що практично непридатна для переробки без істотних витрат на збирання, доставку і підготовку для введення в металургійний процес

Зазначені недоліки виключені в процесах, які передбачають поетапне механічне подрібнення шин з щонайменше одноразовим заморожуванням

Так, відомі процеси, що включають обрізання бортів шин, попереднє дроблення обрізаних шин на шматки товщиною звичайно біля 3см і

або розкришення шматків при температурі навколишнього середовища, магнітну сепарацію металу, фракціонування частинок гуми на ситах з виділенням товарної дрібної крихти і зерен з лінійними розмірами переважно 2 - 7 (але не більше за 15)мм, які заморожують в рідкому азоті і додатково розкришують з отриманням гумової крихти з лінійними розмірами частинок 0,2 - 2,0мм ("Gummibereitung", 1987, Bd 63, №10, S 102 - 104),

або заморожування шматків перед розкришенням (див. там же S 97 - 100, або US Patent 5,385,307) з подальшою сепарацією металу і фракціонуванням частинок гуми за розмірами

При цьому екобезпека і висока якість цільових продуктів руйнування шин досягаються ціною низької продуктивності і високих питомих енерговитрат. Тому практичне застосування таких процесів обмежено

Електротермічне відділення металокорда від гуми згідно із заявкою DE2900655 вимагає попереднього обрізання бортів шин і ефективне лише тоді, коли кордний дріт пронизує гуму наскрізь від борта до борта. У інших випадках неможливі ні розігрівання всієї маси металокорда до температури термодеструкції гуми, ні випалення всіх її шарів, які прилягають до кордного дроту. Крім того, цей спосіб призводить до викиду в атмосферу токсичних продуктів термодеструкції гуми

Індукційне нагрівання металокорда (див., наприклад, заявку DE3911082, заявку на Європатент 0478774) виключає потребу в обрізанні бортів, але збільшує вихід токсичних продуктів термодеструкції гуми

Електроімпульсне руйнування кордного дроту (RU Patent 2050287) засновано на розряді на металокорд конденсаторної батареї або накопичувального реактивного LC-ланцюга. Для цього процесу характерні короткочасне і з високою щільністю теплової потужності виділення тепла по межах кристалічних зерен металу і, отже, вибуховий характер руйнування кордного дроту. При цьому значна частина дрібних частинок металу випадає з гуми, розриваючи її на різні за розмірами шматки

Хоча цей процес екологічно безпечний, але будь-яке підведення енергії до металокорду не забезпечує ефективне розділення металу і гуми, а його практичне застосування утруднене такими обставинами

по-перше, через нерівне обрізання бортів і/або через вже відмічене вище розташування помітної частини кордних дротин в товщі гуми між конденсаторною батареєю і металокордом не завжди може бути встановлений надійний контакт, а тому звичайно не вдається забезпечити повне руйну-

вання кордного дроту, не кажучи вже про викид всіх металевих частинок з маси гуми,

по-друге, електромагнітна (трансформаторна) передача енергії від реактивного LC-ланцюга на кордний дріт тим менш ефективна, чим більше маса (і індуктивність) металокорда шини, що руйнується

Ефективне з точки зору чистоти продуктів, що отримуються, і екологічно безпечне відділення гуми від металокорда при руйнуванні суцільних зношених шин довільних типорозмірів в принципі можливо світлогідралічним ударом за умови подачі потужного лазерного імпульсу в рідину, в якій розміщена механічно розтягнута шина (див. публікацію WO97/44171 від 27.11.97 Міжнародної заявки PCT/UA96/00011). У таких умовах гума виявляється крихкою при кімнатній температурі і повністю відвалюється від металокорда, який легко піддається металургійній утилізації

Однак к к д такого процесу навряд чи перевищить 1% із-за низького (звичайно не більше за 5%) к к д лазерів, що виключає його застосування на практиці

Тому бажані такі способи і засоби переробки шин, особливо з металокордом, які виключали б потребу в будь-якому попередньому відділенні гуми від арматури зношених гумотехнічних виробів і дозволяли отримувати з відходів гуми набір комерційно цінних вторинних продуктів, а відлінену попутно арматуру утилізувати практично без додаткової обробки

Більшість таких процесів заснована на низькотемпературному (не більше за 500°C, а звичайно в інтервалі 200 - 400°C) каталітичному піролізі відходів гуми, для здійснення яких навіть великі шини з металокордом можуть бути звичайно розрізані усього на декілька великих шматків

Режими, зокрема температура і тиск, і наслідки каталітичного піролізу відходів гуми істотно залежать від каталізаторів, що використовуються. Найважливішим показником їх якості слугує активність, яка може бути оцінена по їх питомій витраті з розрахунку на одиницю маси відходів, що піролізуються, по мінімально допустимих температурі і тиску піролізу, по мірі конверсії полімерної органічної складової в низькомолекулярні продукти, по якісному складу таких продуктів, по їх співвідношенню в суміші і придатності для подальшого використання (по можливості, з мінімальною додатковою обробкою перед продажем, або взагалі без такої)

Наприклад, з US Patent 3,996,022 відомий каталізатор піролізу у вигляді сплаву галогенідів типу хлорида цинку і хлорида олова, який при температурі більше за 300°C і надмірному тиску дозволяє перетворювати відходи гуми в суміш газоподібних вуглеводнів, моторне паливо з низьким вмістом сірки і твердий вуглецевий залишок

Питома витрата цього каталізатора дуже велика, процес з його застосуванням протікає за досить жорстких умов, а твердий залишок, що створюється у великих кількостях, придатний тільки як заміник паливного вугілля й лише насилу може бути видалений з апарата для піролізу

Схожі результати вдається отримати застосуванням порошкоподібного каталізатора на основі

сполуки (звичайно оксиду) заліза з добавкою сполуки металу VI групи Періодичної системи (Cr, Mo, W, Se, Te) в процесах піролізу суміші вуглеводневого палива і подрібнених відходів гуми в присутності водню під тиском 10 - 30 МПа і температурі 350 - 500°C (US Patent 4,251,500, JP Patent 52-125088)

Деяке зниження виходу твердого залишку, що досягається за цих умов, і підвищення виходу моторного палива пов'язані з необхідністю вживання особливих заходів обережності для захисту від пожежі і вибуху

Відомий з US Patent 5,286,374 каталізатор піролізу відходів гуми виготовлений на основі сполуки типу мусковита, серицита або біотита. З його використанням вдається вести процес піролізу зношених шин з металокордом при надмірному тиску 1,0 - 2,5 ат і температурі 230 - 400°C

Такий каталізатор дозволяє і без водню, тобто в істотно більш безпечних умовах, отримувати газоподібні вуглеводні, широкую гаму рідких палив, сажу і незначну кількість твердого вуглецевого залишку переважно на кордному дроті, що придатний для утилізації як металургійна сировина

Однак його витрата складає від 2 до 3% від початкової маси гуми, а сумарний вихід твердих продуктів піролізу сягає 43%. При цьому сажу, що становить лише частину таких продуктів, помітно забруднена домішкою каталізатора, що утрудняє її утилізацію

З числа відомих до того, що пропонується, за технічною суттю найбільш близький каталізатор, відомий з UA Patent 10442. Він отриманий як продукт розкладання газоподібного оксида вуглецю над залізною окалиною і по суті є гомогенним залізо-вуглецевим композиційним матеріалом у вигляді ультрадисперсних частинок заліза і мікроскопічних частинок вуглецю. Цей каталізатор, що іменується далі "залізо-вуглецевий компонент", вносили у вуглеводневі розчинники типу відпрацьованого машинного мастила в кількості не менше за 0,2%, а переважно 0,5 - 1,0% від його маси, в цій суміші витримували відходи гуми до її набухання не менш, ніж в 1,1 рази, зливали надлишок розчинника з домішкою зазначеного каталізатора для повторного використання і лише потім при температурі 150 - 450°C, а переважно біля 200°C в струмі азоту проводили піроліз набряклих відходів гуми

Відповідно, питома витрата каталізатора з розрахунку на масу гуми звичайно складала біля 0,002 - 0,005%. Тому практично вільні від домішок тверді продукти піролізу у вигляді сажі з питомою поверхнею 80 - 100 м²/г були придатні для введення в гумові суміші для виготовлення нових гумотехнічних виробів щонайменше в суміші 50 / 50 зі свіжою сажею

Однак, весь конденсат рідких продуктів піролізу, що був отриманий з використанням описаного каталізатора, був по суті мазутом з температурою початку кипіння більше за 150°C, температурою кінця кипіння біля 400°C і температурою спалаху більше за 100°C, який містив більше за 90% парафіноподібних вуглеводнів з довжиною ланцюга вище за C₅. Крім того, при використанні описаного каталізатора вміст зв'язаної сірки в продуктах піролізу нерідко виявлявся менше за 1,0%. Ці не-

бажані результати зумовлені все ще недостатньо високою активністю порошкового каталізатора в реакціях руйнування макромолекул, що містять водень і вуглець

Тому в основу винаходу положена задача шляхом удосконалення складу створити такий більш активний каталізатор, який в процесах піролізу вуглеводневих полімерів сприяв би підвищенню виходу в конденсат легких фракцій вуглеводнів і практично повному зв'язуванню сірки в продуктах піролізу

Ця задача вирішена тим, що каталізатор низькотемпературного піролізу вуглеводневих полімерних матеріалів, що містить залізовуглецевий компонент у вигляді мікроскопічних частинок вуглецю і ультрадисперсних частинок заліза, згідно з винаходом додатково містить металовуглецевий компонент, який отримано як продукт упарювання і піролізу дисперсії, що містить щонайменше одну таку, що розкладається при нагріванні з утворенням оксиду, сіль металу VIII групи Періодичної системи, який вибраний з групи, що складається із заліза, нікелю і кобальту, вуглевод і легко летючий сольвент

Такий комплексний каталізатор в порівнянні з каталізатором у вигляді одного лише залізовуглецевого компонента має істотно більш високу активність в процесах низькотемпературного піролізу вуглеводневих полімерних матеріалів і, зокрема, відходів гуми у вигляді шин з металокордом Це підтверджується

різким - до 70°C - зниженням температури початку кипіння конденсату, що отримується внаслідок піролізу,

отриманням в інтервалі температур кипіння 70 - 300°C досить летючих переважно лінійних C_3 - C_9 і ароматичних вуглеводнів, суміш яких нерідко складає понад 50% від загальної маси конденсату, виходом мазутоподібної фракції від 40 до 45% від маси конденсату,

перетворенням в конденсат до 95 - 96% початкової маси полімеру,

практично повним хімічним скріпленням в продуктах піролізу сірки, яка була присутнім в гумі, і

можливістю отримання сажі з питомою поверхнею до 120 м²/г

Перша додаткова відмінність полягає в тому, що зазначені залізо- і метало-вуглецевий компоненти взяті в співвідношенні (в процентах по масі)

| | | |
|----------------------------|----|----|
| залізовуглецевий компонент | 70 | 98 |
| металовуглецевий компонент | 2 | 30 |

Це дозволяє оптимізувати такий показник якості каталізатора, що істотно впливає на його активність, як питома поверхня, яка складає не менше за 80 м²/г, а переважно знаходиться в інтервалі 110 - 120 м²/г

Друга додаткова відмінність полягає в тому, що металовуглецевий компонент отримано як продукт упарювання і піролізу дисперсії, яка, нарівні з зазначеними щонайменше однією такою, що розкладаються при нагріванні з утворенням оксиду, сіллю металу VIII групи Періодичної системи, який вибраний з групи, що складається із заліза, нікелю і кобальту, вуглеводом і легколетючим сольвентом, містить заздалегідь отриманий залізовуглецевий компонент Отриманий таким чином

комплексний каталізатор характеризується найбільшою рівномірністю розподілу залізо- і металовуглецевого компонентів в суміші і тому забезпечує підвищення виходу конденсату з розрахунку на органічну частину гуми при температурі піролізу не більше за 250°C

Третя додаткова відмінність полягає в тому, що металовуглецевий компонент є продуктом упарювання і піролізу дисперсії, що містить сіль заліза, вуглевод і легколетючий сольвент Залізо в порівнянні з іншими металами VIII групи Періодичної системи найбільш доступно Тому новий каталізатор є найбільш прийнятним по витратах на його виготовлення для виробників і по ціні для споживачів

Четверта додаткова відмінність полягає в тому, що металовуглецевий компонент є продуктом упарювання і піролізу дисперсії, що містить сіль заліза, вуглевод, який вибрано з групи, що складається з моно- і дисахаридів, і легко-летючий сольвент Моно- і дисахариди цілком доступні і легко піролізуються до ультрадисперсної сажі, що дозволяє дешево і ефективно отримувати металовуглецевий компонент каталізатора згідно з винаходом

П'ята додаткова відмінність полягає в тому, що металовуглецевий компонент є продуктом упарювання і піролізу дисперсії, що містить сіль заліза, водорозчинний високомолекулярний вуглевод, який вибрано з групи, що складається з крохмалю і водорозчинних ефірів целюлози, і воду як легколетючий сольвент Водна дисперсія, що містить такі водорозчинні полісахариди, найбільш зручна для отримання дешевого металовуглецевого компонента з високою концентрацією металу

Шоста додаткова відмінність полягає в тому, що залізо і вуглець в залізовуглецевому компоненті присутні в кількості (в моль-процентах)

| | | |
|---------|-------|-------|
| Залізо | 1,35 | 46,15 |
| вуглець | 53,85 | 98,65 |

Сьома додаткова відмінність полягає в тому, що залізо і вуглець в метало-вуглецевому компоненті є присутнім в кількості (в моль-процентах)

| | | |
|---------|-------|-------|
| Залізо | 0,22 | 2,33 |
| вуглець | 97,67 | 99,78 |

Восьма додаткова відмінність полягає в тому, що залізо присутнє в каталізаторі у вигляді частинок з розмірами від 50 до 8000 Å

Зазначені співвідношення залізо/вуглець і діапазон допустимих розмірів частинок заліза сприяють тому, що його істотна частина присутня в складі каталізатора згідно з винаходом у вигляді кластерів, що обумовлюють згадане підвищення активності

Природно, що форми реалізації винахідницького задуму не обмежені зазначеними вище варіантами і наведеними нижче прикладами і що на основі принципового технічного рішення, що сформульовано на початку характеристики суті винаходу, можуть бути створені й інші конкретні каталізатори низькотемпературного піролізу вуглеводневих полімерів

Найкращі варіанти здійснення винаходу

Далі суть винаходу пояснюється переліком необхідних сировинних матеріалів і описом способу виготовлення запропонованого каталізатора,

прикладами його складу, прикладами застосування для піролізу відходів гуми у вигляді зношених шин з металокордом і даними про ефективність такого застосування

Каталізатор згідно з винаходом має вигляд суміші залізо- і металовуглецевого компонентів, яку можна виготовити таким чином

Незалежно від способу змішування спочатку отримують залізовуглецевий компонент. Для цього наважку тонкодисперсного оксиду або солі заліза, що розкладається при нагріванні до оксиду, вносять в тигель і нагрівають до температури в інтервалі 500 - 600°C. Нагрітий оксид заліза витримують при зазначеній температурі в потоці CO-вмісного газу з домішкою водню або водневмісних компонентів, наприклад, водяної пари. При цьому відбуваються

а) відновлення і попутне диспергування заліза

б) так звана реакція Белла-Будуара $2CO = CO_2 + C$, яка каталізується ювенільною поверхнею частинок заліза і в перебігу якої у вигляді мікроскопічних частинок виділяється вуглець

Співвідношення залізо/вуглець в межах (в моль-процентах) 1,35-46,15 для заліза і 53,85-98,65 для вуглецю регулюють тривалість витримки. Чим вона довша, тим менша мольна частка заліза і більша мольна частка вуглецю в залізовуглецевому компоненті, що отримується як напівпродукт або проміжний продукт. При надмірній витримці розкладання CO, що каталізується ювенільною поверхнею частинок заліза, само собою припиняється внаслідок диспергування заліза до ультрадисперсних частинок, поверхня яких повністю блокована мікроскопічними частинками вуглецю, і падіння каталітичної активності заліза в реакції Белла-Будуара практично до нуля.

У отриманому залізовуглецевому компоненті частинки заліза мають розміри від сотих до десятків часток мікрметра, а частинки вуглецю - від десятків часток мікрметра до кількох десятків мікрметрів. Як слідові домішки залізовуглецевий компонент може містити карбід заліза й кисень, який звичайно зустрічається у вигляді вторинних або таких, що не прореагували, оксидів заліза і, частково, в сорбованому стані.

Металовуглецевий компонент в найпростішому випадку може бути виготовлений незалежно від залізовуглецевого компонента. Для цього спочатку відомим чином, тобто дозуванням і змішуванням, яке - за необхідністю - може відбуватися як одночасне або послідовне перетирання доз вибраних твердих інгредієнтів в рідкому дисперсійному середовищі, готують дисперсію, тобто розчин або стійку суспензію, яка містить

як дисперсну фазу

щонайменше одну таку, що розкладається при нагріванні з утворенням оксиду, сіль металу VIII групи Періодичної системи, який вибрано з групи, що складається із заліза, нікелю і кобальту, і

прийнятний вуглевод-відновник, а

як дисперсійне середовище - легколетючий вільний від можливих каталітичних отрут сольвент.

Прикладами солей зазначеного типу можуть слугувати переважно формиати або ацетати, а також пропіонати і цитрати заліза, кобальту і нікелю,

хоч фахівцям зрозуміло, що не виключено використання інших солей моно-, ди- і трикарбонічних кислот, нітратів і нітритів цих металів.

Прикладами вуглеводів-відновників можуть слугувати

такі моносахариди, як глюкоза, фруктоза і інші альдози і кетози,

такі дисахариди, як L- або D-сахароза, мальтоза, лактоза, різні глікозидо-глікози, глікозидо-альдози і глікозидо-кетози,

переважно такі водорозчинні полісахариди або їх похідні, як рослинний крохмаль і водорозчинні ефіри целюлози типу метил- або карбоксиметил-целюлози.

Прикладами легколетючих сольвентів можуть слугувати нижчі аліфатичні спирти, із застосуванням яких звичайно готують суспензії (золі), а переважно - дистильована вода, із застосуванням якої звичайно готують істинні розчини або гелі реагентів, що обрані для виготовлення металовуглецевого компонента каталізатора згідно з винаходом.

Готову дисперсію в інертній атмосфері упарюють досуха (можливо під вакуумом і/або при підвищеній температурі) і також в інертній атмосфері піролізують з ступінчастим нагріванням з витримкою на кожному рівні, а саме

нагрівають сухий залишок до температури карамелізації 190-200°C і витримують при ній приблизно 2 години для розкладання вибраної солі і її часткового перетворення у відповідний оксид (або суміш оксидів) вибраного металу,

нагрівають карамелізовану масу до температури біля 400°C і витримують при ній біля 1 години для остаточного перетворення вибраної солі у відповідний оксид (або суміш оксидів) вибраного металу, піроліз вибраного вуглеводу до утворення мікроскопічних частинок вуглецю і початку відновлення оксиду (або суміші оксидів) до утворення ультрадисперсних частинок металу,

нагрівають залишок до температури в інтервалі 550-850°C і витримують при ній біля 1 години з отриманням металовуглецевого компонента, в якому метал (нікель, кобальт, а переважно, як і в залізовуглецевому компоненті, залізо, або суміш всіх або деяких з них) і вуглець присутні в кількості (в моль-процентах)

| | | |
|---------|-------|-------|
| метал | 0,22 | 2,33 |
| вуглець | 97,67 | 99,78 |

Співвідношення метал/вуглець в металовуглецевому компоненті регулюють, змінюючи кількість джерела металу, тобто вибраної солі (або солей) і кількість джерела вуглецю, тобто вибраного вуглеводу (а при використанні спиртів як дисперсійного середовища - деякою мірою і вибраного спирту) в дисперсії, що приготровляється.

Після охолодження металовуглецевий компонент змішують з отриманим раніше залізовуглецевим компонентом в необхідному співвідношенні.

Нарівні з описаним можливий й інший більш доцільний спосіб отримання нового каталізатора, який передбачає приготування форсумиші введенням заздалегідь отриманого залізовуглецевого компонента в дисперсію для приготування металовуглецевого компонента і обробку, тобто упарювання і піроліз, такої форсумиші, як вказано вище. Цей спосіб дозволяє істотно спростити

гомогенізацію суміші і стабілізувати значення питомої поверхні в різних партіях каталізатора з однаковими співвідношеннями залізо- і металовуглецевого компонентів

Для визначення оптимального співвідношення зазначених компонентів в новому каталізаторі бу-

ли виготовлені їх суміші з різними частками металовуглецевого компонента в загальній масі каталізатора і для кожної з них відомим фахівцем методом була визначена питома поверхня (див таблицю 1)

Таблиця 1

| Залежність питомої поверхні каталізатора згідно з виходом від частки металовуглецевого компонента в його масі | |
|---|---|
| Частка металовуглецевого компонента в загальній масі каталізатора, % | Питома поверхня каталізатора, м ² /г |
| 50 | 30 |
| 40 | 38 |
| 30 | 80 |
| 20 | 96 |
| 10 | 110 |
| 5 | 120 |
| 2 | 100 |
| 1 | 100 |

Як видно з таблиці 1, питома поверхня нового каталізатора по мірі пониження частки металовуглецевого компонента в масі суміші спочатку стрибкоподібно зростає при переході від співвідношення залізо- і металовуглецевого компонентів 60 / 40 до співвідношення 70 / 30, переходить через максимум при їх співвідношенні 95/5 і далі при співвідношенні 98 / 2 знижується і стабілізується

Тому незважаючи на загальне зростання активності каталізатора згідно з виходом, яке зумовлене використанням металовуглецевого компонента, бажано, щоб залізо- і металовуглецевий компоненти були присутні в суміші в кількості (в процентах по масі)

| | | |
|----------------------------|----|----|
| залізвуглецевий компонент | 70 | 98 |
| металовуглецевий компонент | 2 | 30 |

Як виявили дослідження за допомогою електронного мікроскопа, залізо в готовому каталізаторі згідно з виходом присутнє у вигляді частинок з розмірами від 50 до 8000 Å, а переважне від 50 до 500 Å

Для перевірки ефективності нового каталізатора були проведені

а) модельні експерименти для оцінки його активності в низькотемпературній пара-орто-конверсії водню по схемі $p - H_2 \rightarrow o - H_2$

б) напівпромислові експерименти по низькотемпературному піролізу відходів гуми, які описані нижче в прикладах

Експерименти типу (а) показали, що максимальний (75%) вихід параводню з використанням нового каталізатора досягається вже при температурі 45 - 46°C, тоді як для найбільш активного класичного каталізатора пара-орто-конверсії H_2 , що відомий фахівцям як "Нікель Ренея", аналогічний максимум досягається тільки біля 140°C

Новий каталізатор виявляє активність навіть при негативних температурах, а в дослідженнях продуктів пара-орто-конверсії H_2 з добавками дейтерію були виявлені молекули HD, що свідчить про розрив зв'язків в молекулах H_2 з подальшим роз-

воротом другого атома в ортоположення. Така активність нового каталізатора пов'язана з особливостями його структури, в якій роль активних центрів грають "комплекси" метал/вуглець

Експерименти типу (б) проводили, використовуючи як відходи гуми автомобільні шини з металокордом. Ці шини нарізували упоперек на шматки шириною біля 10см. Такі шматки для набухання гуми заздалегідь замочували в рідкій суміші вуглеводнів і каталізатора згідно з виходом. Об'єм цієї суміші приблизно в три рази перевершував об'єм шматків шин. Після набухання шматків шин не менш, ніж в 1,1 рази, їх витягували з суміші вуглеводнів і каталізатора, витримували на повітрі до стикання краплин зазначеної суміші, переносили в контейнер і в цьому контейнері піддавали піролізу в муфельній печі в струмі сухого азоту, з якого у водоохолоджувальному холодильнику відбирали конденсат для подальшого аналізу. Залишок суміші вуглеводнів і каталізатора, що був злитий з шматків шин, використовували в подальших експериментах

Приклад 1 Для набухання гуми використали паливний мазут, що містив 0,5% по масі каталізатора, в якому співвідношення залізо- і металовуглецевого компонентів дорівнювало 85 / 15. Піроліз проводили при температурі біля 400°C протягом 12 годин. Конденсат містив (в процентах по масі)

| | |
|--|------|
| легкі вуглеводні $C_3 - C_9$ | 5,2 |
| летючі ароматичні сполуки (бензол, толуол) | 3,8 |
| мастилоподібну суміш вуглеводнів | 91,0 |

При цьому в конденсат було переведено 92,0% від маси органічних сполук гуми, а сірка практично повністю перейшла в мастилоподібну суміш вуглеводнів

Приклад 2 Для набухання гуми використали відпрацьоване мастило, що було злито з картерів автомобільних двигунів, з додатком 0,3% по масі каталізатора, в якому співвідношення залізо- і металовуглецевого компонентів дорівнювало 90 / 10

Піроліз проводили при температурі біля 300°C протягом 12,5 годин. Конденсат містив (в процентах по масі)

| | |
|--|------|
| легкі вуглеводні $C_3 - C_9$ | 7,4 |
| летючі ароматичні сполуки (бензол, толуол) | 11,3 |
| мастилоподібну суміш вуглеводнів | 81,3 |

При цьому в конденсат було переведено 94,0% від маси органічних сполук гуми, а сірка, як і в попередньому випадку, практично повністю перейшла в мастилоподібну суміш вуглеводнів.

Приклад 3. Для набухання гуми використали суміш, що містила (в процентах по масі) 90% відпрацьованого мастила, що було злито з картерів автомобільних двигунів, і 10% дизельного палива з добавкою 0,5% відносно сумарної маси вуглеводнів каталізатора, в якому співвідношення залізо- і метало-вуглецевого компонентів дорівнювало 90 / 10. Піроліз проводили при температурі біля 250°C.

протягом 12 годин. Конденсат містив (в процентах по масі)

| | |
|--|------|
| легкі вуглеводні $C_3 - C_9$ | 19,6 |
| летючі ароматичні сполуки (бензол, толуол) | 25,8 |
| мастилоподібну суміш вуглеводнів | 54,6 |

При цьому в конденсат було переведено 95,0% від маси органічних сполук гуми, а сірка також практично повністю перейшла в мастилоподібну суміш вуглеводнів.

Серія подібних експериментів без застосування і із застосуванням нового каталізатора, в якому співвідношення залізо- і метало-вуглецевого компонентів дорівнювало 90 / 10, при різних температурах піролізу показала, що за деяких умов в конденсат може бути переведено 96% маси органічного компонента набряклої гуми (див. таблицю 2).

Таблиця 2

Вихід конденсату від маси органічного компонента набряклої гуми при II піролізі з каталізатором згідно з винаходом, що містить 10 % метало-вуглецевого компонента

| Добавка каталізатора, % | Вихід конденсату, % | Температура піролізу, °C |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|
| 0 | 20 | 700 |
| 0,2 | 87 | 350 |
| 0,3 | 94 | 300 |
| 0,5 | 95 | 250 |
| 1,0 | 96 | 250 |

При середніх розмірах частинок вуглецю в десять частки мкм, а металевих - в соті частки мкм і питомій поверхні порошкового каталізатора біля 100 м²/г і більш кількість необхідної каталітичної добавки становить 0,2 - 0,5% від маси органічної

рідини для набухання, в якій і відбувається попередня обробка відходів гуми. Поєднання набухання з каталітичною дією високоактивного порошкового каталізатора дозволяє провести піроліз при температурах 250 - 400°C під нормальним тиском.