

ПИРОЛИЗ ШИН. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ (обзор)

© Е. М. Захарян¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 29

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинский горы, д. 1
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 28 августа 2021 г.
После доработки 12 октября 2021 г.
Принята к публикации 23 ноября 2021 г.

Увеличение мощностей производства и потребления автомобильных, грузовых и велосипедных шин приводит к необходимости их переработки и утилизации. Сжигание изношенных шин приводит к выбросу токсичных газов (H_2S , CO , CH_3SH , SO_2 , NO_x), тяжелых металлов и твердых частиц с дымовыми газами, а также к образованию канцерогенных полициклических ароматических и гетероциклических соединений. Захоронение отработанных шин наносит значительный ущерб окружающей среде путем загрязнения атмосферы, почвы и грунтовых вод. Основная доля процессов переработки изношенных шин приходится на пиролиз, в результате которого образуются пиролизные масла, газообразные продукты и полукоксы, очистка и модификация которых позволяет получать ценное нефтехимическое сырье и активированный уголь. Образование серосодержащих соединений, обусловленное наличием серы в исходном сырье, значительно снижает качество получаемых продуктов пиролиза, что влияет на дальнейшее их использование. В обзоре рассмотрено влияние скорости проведения пиролиза, вида сырья, вида реактора в процессе, а также влияние условий переработки, таких как температура, количество сырья, давление и присутствие катализатора, на количественный и качественный состав образующихся в газовой фракции, пиролизном масле и полукоксе серосодержащих соединений. Описаны принципы и механизмы разложения вулканизированного сырья.

Ключевые слова: автомобильные шины; грузовые шины; велосипедные шины; отходы шин; переработка шин; изношенные шины; мгновенный пиролиз; быстрый пиролиз; медленный пиролиз; каталитический пиролиз; сера; сераорганические соединения; сульфиды металлов; азот; азоторганические соединения

DOI: 10.31857/S0044461821100017

Введение

Материал, из которого изготовлена шина, состоит из вулканизированного натурального и синтетического (бутадиенового и бутадиен-стирольного) каучука (55–65%) с добавками до 30–40 мас% технического

углерода и различных уплотнителей, отвердителей и т. д. [1–4]. Доля серы в шинах варьируется в пределах 0.92–4.3%, азота — 0.23–3.71%.

Шина представляет собой конструкцию (рис. 1) из металлического каркаса, слоев из различных материалов (резины, нейлона, армированного металлом),

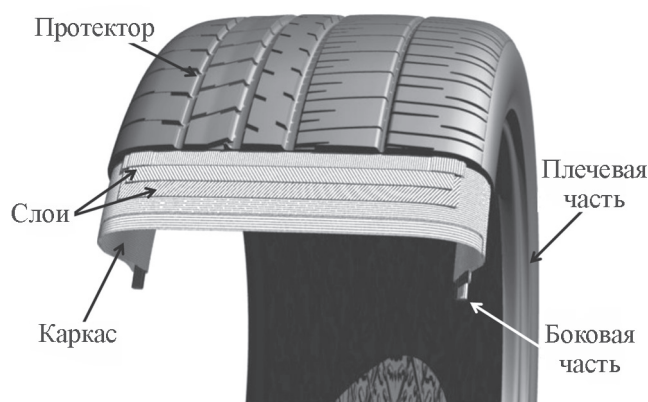


Рис. 1. Конструкция автомобильной шины — поперечный срез [4].*

боковой и плечевой части и протектора, находящегося в прямом контакте с землей. Добавка технического углерода придает армирующие свойства резине и улучшает ее устойчивость к истиранию и разрушению. Вулканизация каучуков с использованием молекулярной серы необходима для образования полимерной структуры с поперечно-сшитыми связями между каучуковыми волокнами, значительно повышающими прочность, твердость и долговечность резины. Для образования полимерной структуры используют такие ускорители процесса вулканизации и отвердители, как стеариновая кислота и оксид цинка.

Значительное увеличение количества транспортных средств во всем мире, а также отсутствие экономически эффективных процессов утилизации изношенных шин являются серьезной проблемой загрязнения окружающей природы с точки зрения уничтожения отходов. Ежегодный глобальный прирост изношенных шин составляет около 17 млн т [5]. К концу 2030-х годов их количество будет достигать 1.2 млрд т [6]. Как и в случае полимерных отходов, например отработанных изделий из поливинилхлорида [7, 8], необходимы повторное использование, переработка, регенерация энергии и захоронение. Захоронение, как и сжигание, не являются экологичными способами утилизации: полигоны захоронения отработанных шин, занимающие значительные площади территории, могут являться источником инфекционных заболеваний из-за скопления колоний грызунов и насекомых, а при сжигании в атмосферу выделяются такие токсичные газы, как H_2S , COS , CH_3SH , SO_2 , NO_x , тяжелые металлы и образуются канцерогенные полициклические ароматические и гетероциклические соединения. Повторное использова-

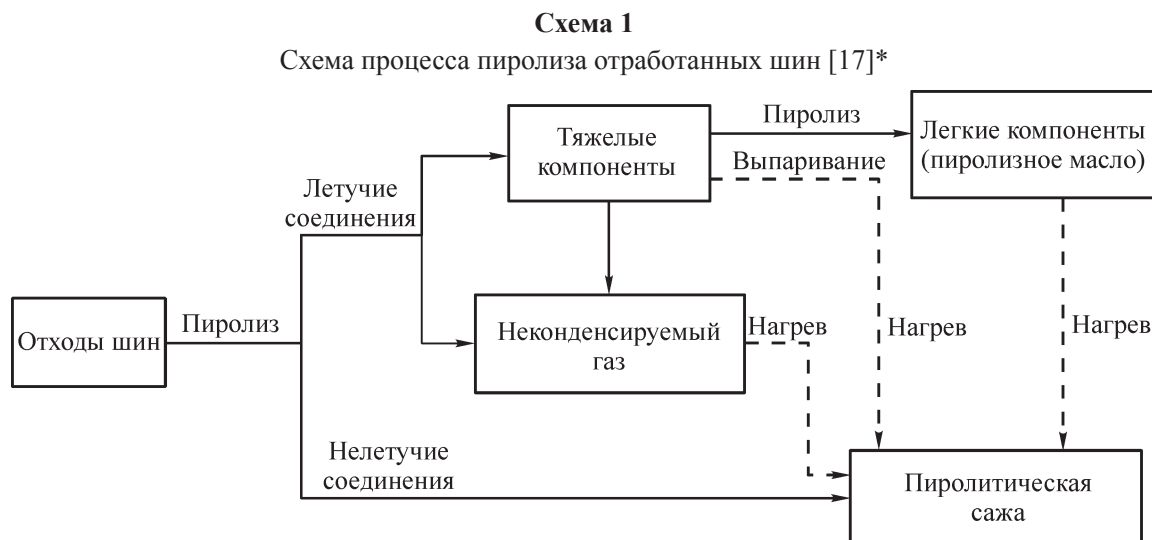
ние подразумевает сортировку изношенных шин, их измельчение и восстановление с целью превращения в новые резиновые изделия (например, конструкционная деталь гусеничного транспорта, кровельный материал, резиновые плиты для полов промышленных зданий и сельскохозяйственных помещений и др.), в покрытие рекреационных зон. Резиновую крошку материала шин также используют в качестве добавок при производстве строительных материалов и в кожевенной промышленности [9].

В последнее время все большее количество исследований [10–14], посвященных вторичной переработке отработанных шин, проводится в области их пиролиза, поскольку данный метод предполагает образование продуктов, в том числе ценного нефтехимического сырья и газообразных углеводородов, использование которых целесообразно в дальнейшем. Условия процесса (скорость нагрева реактора [11], наличие/отсутствие катализатора [12], температура процесса, давление, псевдоожижающий газ [13, 14]) и типы реакторов [15–18] значительно влияют на количественный и качественный состав продуктов переработки сырья — газообразных углеводородов, пиролизного масла и полуккокса (схема 1).

Термическое разложение материала шин происходит в интервале 200–500°C с четырьмя этапами деструкции [19]. Первая потеря массы, связанная с выделением и разложением присадок (стеариновая кислота), наблюдается при $T < 320^\circ C$. Вторая массопотеря (320–400°C) возникает за счет деградации натурального каучука, третья (400–520°C) — за счет разложения стирол-бутадиенового каучука, являющихся основными компонентами шинной резины. Протекание вторичных процессов, включая ароматизацию и коксование, происходит при $T > 520^\circ C$.

В ходе процесса пиролиза получают пиролизное масло (35–60%), пирогаз (5–20%) и твердый полуккок до 33–40%, представляющий собой углеродную сажу (технический углерод), неорганические наполнители, сульфиды металлов, а также коксовый материал, образующийся в результате процесса коксования, вызванного вторичными реакциями. Общая теплотворная способность пирогаза, состоящего из неконденсируемых газов (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6), достигает 30–40 МДж·м⁻³, что позволяет его использовать в процессе пиролиза в качестве топлива [17]. Помимо ценных газообразных продуктов образуются и токсичные соединения H_2S , COS , NH_3 , NO , вызывающие вторичное загрязнение и коррозию установок пиролиза. Углерод, содержащийся в составе пирогаза, путем модификации и активации можно преобразовать в высокопористый активированный

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.



уголь и использовать в качестве адсорбента вредных газов, а также в качестве накопителей энергии, таких как Na-, K- и Li-ионные аккумуляторы [20].

Пиролизное масло, образующееся при термообработке отработанных шин, содержит до 100 органических соединений [10, 15] (схема 2), среди которых важное значение имеет DL-лимонен (дипентен), как ценное нефтехимическое сырье [21], значительна доля полициклических ароматических углеводородов [22], азот- и серосодержащих компонентов, что осложняет его использование в качестве топлива.

Образование в пиролизном масле полярных соединений, гетероциклов, содержащих серу и (или) азот, обусловлено наличием элементных добавок в шинах, таких как бензотиазолы, сульфенамид, тиурам и гуанидин (ускорители вулканизации) [22], что сказывается на качестве жидкого продукта.

Цель работы — анализ данных литературы, касающейся пиролиза отработанных автомобильных, грузовых и велосипедных шин, для выявления основных механизмов образования серо- и азотсодержащих соединений в продуктах процесса, анализ механизма разложения вулканизированных каучуков в различных процессах термообработки и количественная оценка образующихся соединений серы и азота. В обзоре поставлена задача анализа современных процессов переработки изношенных шин: пиролиз в отсутствие катализатора и каталитический пиролиз.

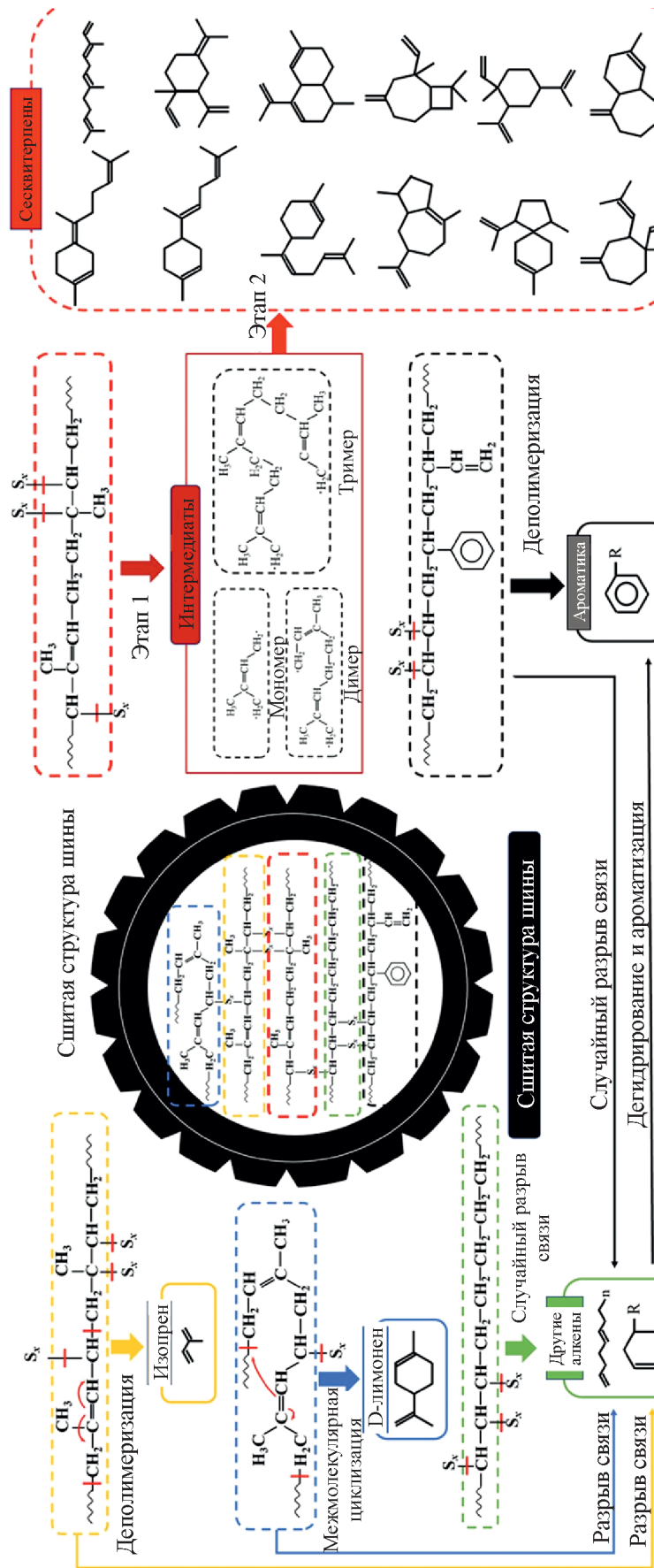
Процесс разложения вулканизированного каучука. Превращение серо- и азотсодержащих соединений при термообработке изношенных шин

Образование серо- и азотсодержащих соединений в продуктах пиролиза отработанных шин, ухудшающих их топливные качества, объясняется наличием добавок, входящих в состав материала шин, — вулканизирующего агента (S-продукты), антиоксиданта (N-продукты) и ускорителя вулканизации (S,N-продукты) (схема 3) [22]. Процесс разложения вулканизированного каучука с образованием полярных соединений подразделяют на несколько этапов, протекающих при разных температурах: <math><200^{\circ}\text{C}</math>, $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$, $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ и $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Разложение источников гетероатомных соединений протекает по свободнорадикальному механизму, сопровождающемуся случайным разрывом S—S-связи, характеризующейся наименьшей энергией диссоциации ($429\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) по сравнению с C—S ($699\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и C—C ($607\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), с образованием дисульфидов, дифениламина, анилинов, хинолинов и бензотиазола [23].

Образование H_2S объясняется взаимодействием радикалов HS^* и водорода, часть радикалов HS^* связывается с алкенами и радикалом стирола с образованием тиофенов [22], бензотиофенов и дибензотиофенов (схема 4) [23] через интермедиат (ненасыщенный тиол) посредством реакции Дильса–Альдера с последующей циклизацией и дегидрированием. Другой путь образования тиофенов — разложение звеньев до тиолов, подвергающихся в дальнейшем реакциям циклизации и ароматизации [22], и расщепление связей с последующей стабилизацией свободных

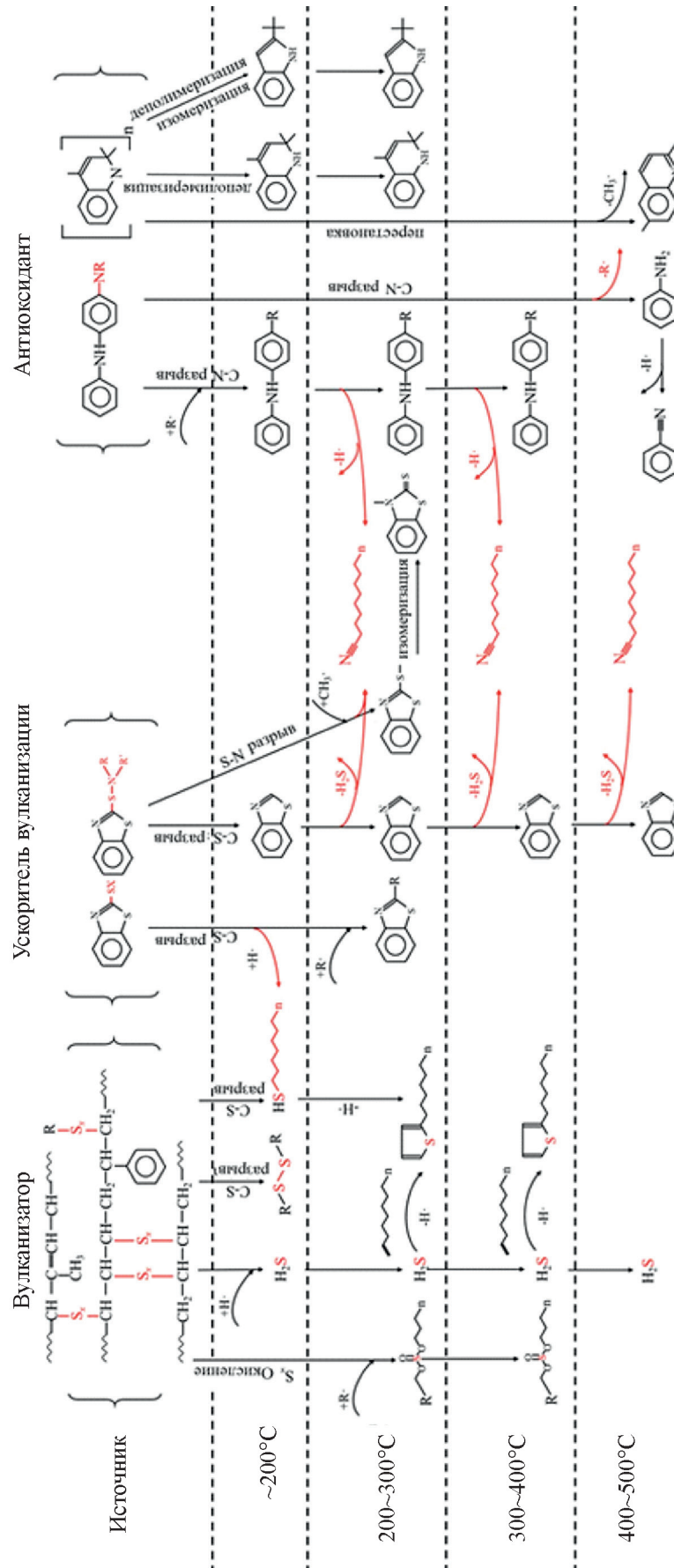
* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Схема 2
Образование преобладающих углеводородов в ходе пиролиза шин [22]*



* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

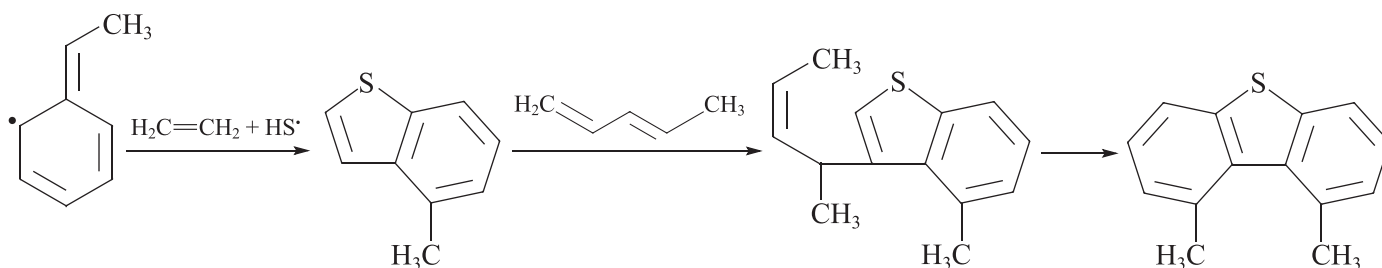
Схема 3
Эволюция S- и N-содержащих соединений при пиролизе вулканизированного каучука [22]*



* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Схема 4

Схема образования тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов [22]



радикалов и реакцией циклизации цепи до алкилтиофенов либо путем переноса водорода в процессе крекинга.

Выделяемый продукт, ненасыщенный меркаптан, в процессе одновременного крекинга серосодержащего фрагмента звеньев полимерной структуры и стабилизации водородом при последующем крекинге преобразуется в H_2S и легкие олефины, такие как этилен и пропилен (схема 5) [23].

Бензотиофен образуется в процессе присоединения олефинов к тиофену (схема 6) с последующими циклизацией и дегидрированием. Полициклические тиофены формируются аналогичным образом [23].

Помимо сульфидов и тиофенов в процессе пиролиза были обнаружены сульфиты, образовавшиеся в результате окисления дисульфидных и полисульфидных связей [22].

В результате изомеризации мономера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина образуются индолы. При высоких температурах ($>400^\circ C$) анилины подвергаются дегидрированию с образованием бензонитрила. Выделение нитрилов, являющихся побочными продуктами в реакции образования дифениламина и бензотиазола, происходит двумя путями: разложением аминов с последующим дегидрированием и отщеплением H_2S из источников в процессе образования бензотиазола и его производных [22].

Процесс термообработки изношенных шин легковых автомобилей в микропиролизере [22] при различных температурах ($200-800^\circ C$) сопровождается образованием определенного количества серо- и азотсодержащих компонентов: дисульфиды, тиолы, тиофены и сульфиты и хинолины, индолы, дифениламин, нитрил, анилин и бензонитрил (рис. 2).

Схема 5

Схема образования алкенов и H_2S из ненасыщенного меркаптана [23]

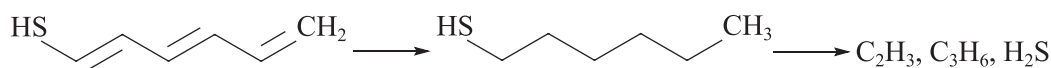
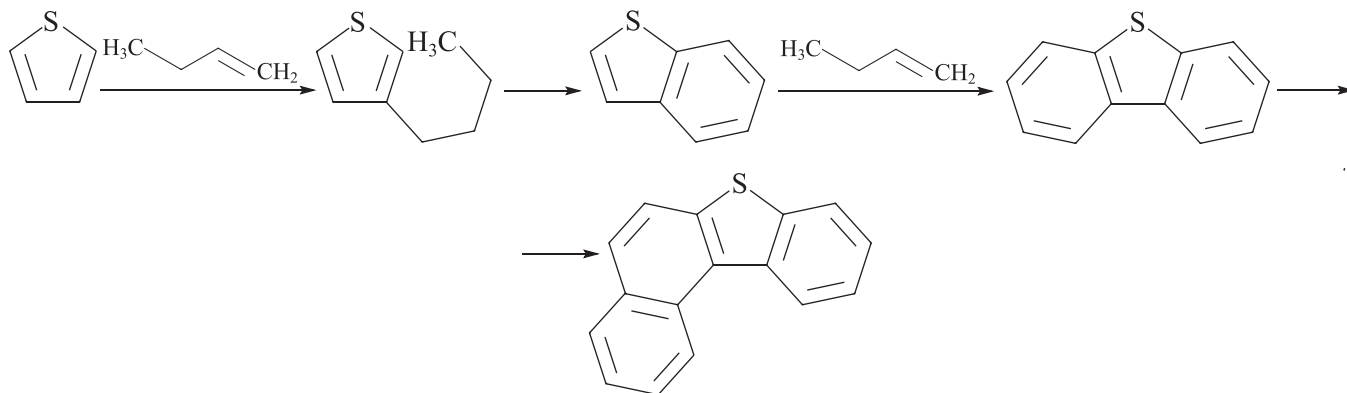


Схема 6

Схема образования тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов [23]



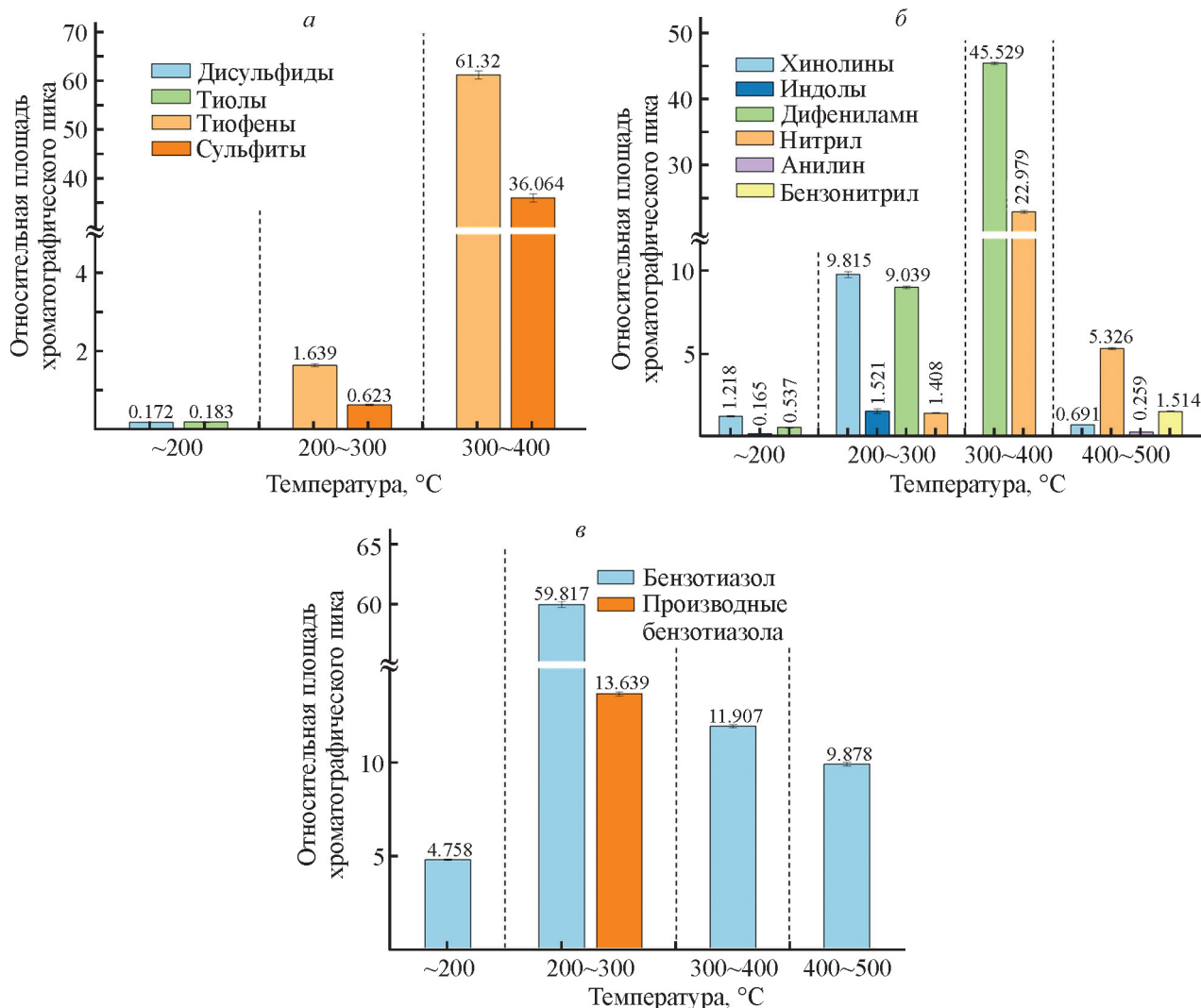


Рис. 2. Характеристики хроматографических пиков S- и N-содержащих соединений в масле на разных температурных стадиях разложения вулканизированного каучука.

а — сернистые соединения; *б* — азотистые соединения; *в* — соединения, содержащие S и N [22].*

В пиролизном масле, полученном при 200°C, были обнаружены дициклогексилдисульфид, 1-ундекамтиол, 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин, 2-(1,1-диметилэтил)-1H-индол, дифениламин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензодиамин и бензотиазол; при 300°C — тиофен, 2-гептилтиофен, 2-н-гептилтиофен, циклогексилметилгептиловый эфир сульфоновой кислоты, 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин, 2-(1,1-диметилэтил)-1H-индол, 3-метилбензидин, гексадекан- и гептадеканнитрил, N-(1-метилэтил)-N'-фенил- и N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензодиамин, бензотиазол, 2-(метилмеркапто)- и 2-фенилбензотиазол, 3-метил-2(3H)-

бензотиазолтион; при 400°C — тиофен, 2-гептилтиофен, 2-н-гептилтиофен, циклогексилметилгептиловый эфир сульфоновой кислоты, гексадеканнитрил, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензодиамин и бензотиазол; при 500°C — анилин, бензонитрил, 2,6-диметилхинолин, гексадекан- и гептадеканнитрил и бензотиазол [22].

При 300–400°C основными серосодержащими соединениями являлись тиофены (61.32%) и сульфиты (36.06%), а среди азотистых преобладали дифениламин (45.53%) и нитрилы (22.98%), тогда как в сырье сера содержалась в виде алифатических соединений (97.91%) и сульфидов (1.44%). Доля бензотиазола (рис. 2, *в*), добавки в шинный материал, с повышением температуры процесса снижалась до 9.88%, что обусловлено его разложением [22].

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Увеличение доли сульфидов (46.86%) в процессе пиролиза в твердом остатке обусловлено их образованием в результате взаимодействия оксида цинка с выделяющимся сероводородом. Таким образом, содержание серы в газах, масле и полукоксе составляло 7.64, 29.52 и 60.98% соответственно (табл. 1). Сульфиды и тиофен преобладали в твердых остатках, а тиофен и сульфит — в пиролизном масле [22].

Влияние скорости пиролиза (5, 10, 20, 30 и 40 град·мин⁻¹) на превращение и распределение серо- и азотсодержащих соединений в продуктах пиролиза шин Pirelli в реакторе с горизонтальной печью при 600°C было изучено в работе [24]. Как и в исследовании [22], основная доля азота (60.32–67.78%) и серы (56.73–62.38%) была обнаружена в пиролитическом угле [24] благодаря большей стабильности образуемых соединений.

Изменение скорости нагрева сырья оказало значительное влияние на распределение серы и азота в продуктах (табл. 1). Наибольшее содержание серы в полукоксе было получено в процессе со скоростью нагрева 40 град·мин⁻¹ (1.73 мас%), наименьшее — при 10 град·мин⁻¹ (1.58 мас%), а в масле — при 30 (0.76 мас%) и при 20 град·мин⁻¹ (0.72 мас%) соответственно.

В составе материала шины Pirelli содержатся три типа азотсодержащих групп (неорганический, пиrolловый и пиридиновый) и три типа серосодержащих групп (тиофены, алифатическая и сульфидная сера) [24] (табл. 2). Превращения неорганических и гетероциклических азотсодержащих соединений в процессе разложения приводят к образованию компонентов с четвертичным азотом, имеющих более стабильную структуру, в полукоксе. Самое высокое содержание четвертичного азота наблюдалось при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹. Термообработка шин приводит к окислению сульфидов до сульфатов (CaSO₄, MgSO₄) за счет имеющихся в составе кислородсодержащих добавок и оксидов металлов и превращению алифатических серосодержащих соединений в тиофены. Максимальное количество сульфатов было образовано при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ (11.55%), тиофенов — при 10 град·мин⁻¹ (50.58%).

В пиролизном масле сера была обнаружена в виде дисульфида и сложного эфира серной кислоты, хинолина и пиримидиндиамина (табл. 3), образование которых зависело от скорости нагрева.

Основными компонентами пирогаза являлись серосодержащие H₂S, COS, CS₂, SO₂, CH₃SH и C₆H₅SH и азотсодержащие NH₃ и NO, HCN и HNCO соединения (рис. 3). Выделение аммиака начинается на начальной стадии пиролиза (<200°C), что

связано с разложением неорганического аммония в материале отработанной шины, и продолжается до 800°C. Гидрирование групп —N, —NH, —NH₂, образующихся при крекинге N-гетероциклических соединений, диапазон разложения которых составлял 340–490°C, вносит свой вклад в образование NH₃. Выделение газов NO, HCN и HNCO также наблюдалось при 300–600°C, образование максимального количества которых сдвигалось в сторону более высокой температуры с увеличением скорости нагрева. Образование синильной кислоты обусловлено разложением N-пиридина в углях и масле, NO — взаимодействием HCN, HNCO и NH₃ и радикалов *OH, сформированных при разрыве связей C—OH [51].

Выделение H₂S, CH₃SH и C₆H₅SH в процессе пиролиза обусловлено взаимодействием радикала *SH с *H, *CH₃ и C₆H₅, образующимися в результате разложения бутадиен-стирольного каучука. Образование H₂S и CH₃SH начинается при 210°C и достигает пиковых значений при ~420 и ~440°C при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ соответственно, а C₆H₅SH — при 320°C с пиком при 440°C при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹. Разложение циклических и ароматических сульфидов, тиофенов и сульфоксидов приводит к образованию COS и CS₂, максимальное выделение которых наблюдается при 410 и 490°C. В результате окисления радикала *SH радикалом *OH и вторичных реакций выделяется SO₂ [28].

Пиролиз отработанных шин

Процесс термообработки изношенных шин может проводиться в различных реакторах с неподвижным слоем [19, 24, 29–38], псевдоожиженным слоем [39–41], подвижным слоем [42], вертикальной печью [28], горизонтальной печью [24, 44, 52, 53], коническим носиком [26, 27, 43], вращающейся печью [30, 38], в шнековом реакторе [48], плазменном реакторе [55–58], двустадийный процесс с использованием шнекового реактора и реактора с псевдоожиженным слоем [40] и неподвижным слоем [54] в отсутствие катализаторов (рис. 4). В присутствии различных катализаторов авторы исследовали пиролиз шин в работах [23, 59–71], а под действием микроволнового излучения — в работах [72–77].

Некаталитический пиролиз

Мгновенный пиролиз. Исследование мгновенного пиролиза отработанных шин грузовых автомобилей [26, 27], особенностями которого являются высоко-

Таблица 1
Некаталитический пиролиз отработанных шин

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас.% S	мас.% N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Велосипедные шины	1.63	0.95	Реактор с неподвижным слоем	750 г сырья, 475°C, 5 с, N ₂ , 50 мин	0	1.36	0.37	н/д	н/д	[3]
Шины легковых автомобилей	1.02	0.66	Пиролизер. Мгновенный пиролиз	1 мг сырья, 200–800°C, 1 мин на каждой стадии, He	0.45	0.7	н/д	1.57	н/д	[22]
Шины легковых автомобилей	1.06	0.37	Реактор с горизонтальной пещью	10 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.73	0.21	1.68	0.65	[24]
Pirelli				10 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.74	0.24	1.58	0.62	
				10 г сырья, 20 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.72	0.23	1.72	0.64	
				10 г сырья, 30 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.76	0.27	1.62	0.59	
				10 г сырья, 40 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.74	0.24	1.73	0.63	
				2 кг сырья, 350–600°C, 10–25 г·мин ⁻¹ N ₂	н/д	0.54–1.2	н/д	н/д	н/д	[25]
	Шины легковых автомобилей	н/д	н/д	Реактор с псевдоожиженным слоем, Мгновенный пиролиз						
Шины грузовых автомобилей	2.5	0.8	Реактор с коническим носиком. Мгновенный пиролиз	1 кг сырья, 425°C, 1.3 г·мин ⁻¹ , 8 л·мин ⁻¹ N ₂ , 30 мин	н/д	1.1	0.1	2.96	0.65	[26, 27]
				1 кг сырья, 475°C, 1.3 г·мин ⁻¹ , 8 л·мин ⁻¹ N ₂ , 30 мин	н/д	1.2	0.2	3.28	0.67	
			1 кг сырья, 575°C, 1.3 г·мин ⁻¹ , 8 л·мин ⁻¹ N ₂ , 30 мин	н/д	1.3	0.3	3.63	0.69		

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник	
	мас.% S	мас.% N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке		
Шины легковых автомобилей	2.1	0.9	Вертикальная печь. Быстрый пиролиз	1 г сырья, 400°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 500°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 600°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 700°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 800°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.86	н/д	н/д	н/д	н/д	[28]
					н/д	1.58	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
					н/д	1.29	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
					н/д	0.78	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
					н/д	1.25	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Шины легковых автомобилей	2.6	0.5	Реактор с неподвижным слоем	Медленный пиролиз 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 500°C, N ₂ 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, N ₂ 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 700°C, N ₂ 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 800°C, N ₂	н/д	0.85	0.29	4.03	0.44	[19]	
					н/д	0.96	0.2	4.52	0.4		
					н/д	0.93	0.18	1.72	0.18		
					н/д	0.87	0.22	2.04	0.18		
					н/д	1.07	2.05	н/д	н/д	[29]	
Крошка шин Армирующее волокно	2.13 1.03	1.3 1.1	Реактор с неподвижным слоем	10 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 400°C, N ₂ 10 г сырья, 35 град·мин ⁻¹ , 400°C, N ₂ 40 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 850°C, N ₂	н/д	0.96	0.5	2.54	0.4	[30]	
					н/д	0.55	1	1.74	1		
					н/д	1.4	0.5	н/д	н/д	[31]	
Шины легковых автомобилей	1.7	0.5	Периодический реактор с неподвижным слоем	3 кг сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 450°C, время пребывания 2 мин, N ₂ 3 кг сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 500°C, время пребывания 2 мин, N ₂ 3 кг сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 600°C, время пребывания 2 мин, N ₂	н/д	1.3	0.5	н/д	н/д		
					н/д	1.3	0.5	н/д	н/д		

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас.% S	мас.% N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Шины легковых автомобилей Michelin X	1.6	0.4	Периодический реактор с неподвижным слоем	300 г сырья, 12 град·мин ⁻¹ , 400°C, время 1–1.5 мин, 2 ч, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.4	1.17	н/д	1.97	н/д	[32]
					0.5	0.93	н/д	2.59	н/д	
					0.5	1.03	н/д	2.74	н/д	
Шины легковых автомобилей	н/д	н/д	Периодический реактор с неподвижным слоем	500 г сырья, 13 град·мин ⁻¹ , 350°C, 4 ч, N ₂	н/д	0.38	н/д	0.87	н/д	[33]
				500 г сырья, 13 град·мин ⁻¹ , 400°C, 4 ч, N ₂	н/д	0.41	н/д	0.95	н/д	
				500 г сырья, 13 град·мин ⁻¹ , 450°C, 4 ч, N ₂	н/д	0.49	н/д	1.82	н/д	
Шины легковых автомобилей	2.13	2.01	Периодический реактор с неподвижным слоем	30 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 45 с, Ar	н/д	0.97	н/д	0.57	н/д	[34, 35]
				30 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 45 с, 30% CO ₂	н/д	0.95	н/д	0.46	н/д	
				30 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 45 с, 30% CO ₂ + 15% пара	н/д	0.69	н/д	0.44	н/д	
Шины легковых автомобилей	3.26	0.17	Реактор с неподвижным слоем с трехзонным нагревательным элементом	30 г сырья, 110 град·мин ⁻¹ , 600°C, 6.3 с, без газа-носителя	н/д	1.18	н/д	0.82	н/д	
				200 г сырья, 120 г глинозема, 5 град·мин ⁻¹ , 550°C, 20 мл·мин ⁻¹ N ₂	14.87	0.56	н/д	2.94	0.37	[36]
				12 кг сырья, 500°C, 4 ч, N ₂	0.8	0.9	н/д	2.4	0.3	[37]
Шины легковых автомобилей	1.8	0.3	Полупериодическая пилотная установка с параллельными реакторами с неподвижным слоем (процесс GRAUTHERMIC-Tyres)	12 кг сырья, 650°C, 4 ч, N ₂	0.8	1	н/д	2.4	0.2	
				12 кг сырья, 700°C, 4 ч, N ₂	0.9	0.7	н/д	3.1	0.3	

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас% S	мас% N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Шины легковых автомобилей	1.9	0.3	Периодический реактор с неподвижным слоем	50 г сырья, 5–60 град·мин ⁻¹ , 500–600°С, 200 мл·мин ⁻¹ He, 15 мин	н/д	н/д	н/д	3.3	0.2	[38]
	2.3	0.4			0.38	0.54	0.52	н/д	н/д	н/д
Шины легковых автомобилей			Реактор с псевдоожиженным слоем на 0.5–3 кг·ч ⁻¹	5 кг сырья, 600°С, время пребывания 2.6 с, N ₂	0.13	0.7	0.55	н/д	н/д	
				5 кг сырья, 600°С, время пребывания 2.5 с, пирогаз	0.6	0.77	0.34	н/д	н/д	
				5 кг сырья, 600°С, время пребывания 2.7 с, 2.7 кг·ч ⁻¹ пар	0.6	0.57	0.42	н/д	н/д	
				6 кг сырья, 600°С, время пребывания 1.9 с, 3.9 кг·ч ⁻¹ пар	0.5	0.9	0.42	н/д	н/д	
				3.1 кг сырья, 650°С, время пребывания 3.3 с, 1.9 кг·ч ⁻¹ пар	0.6	0.32	0.16	н/д	н/д	
				4 кг сырья, 700°С, время пребывания 2.9 с, 3.2 кг·ч ⁻¹ пар	н/д	0.9	0.43	2.88	0.11	[40]
Шины легковых автомобилей	2.5	0.4	Реактор с псевдоожиженным слоем	400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 497°С, 29 нл·мин ⁻¹ продуктового газа, 80 мин	н/д	0.92	0.4	1.97	0.12	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 614°С, 26 нл·мин ⁻¹ продуктового газа	н/д	0.75	0.33	1.92	0.11	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 516°С, 29 нл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	0.81	0.42	1.84	0.06	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 617°С, 26 нл·мин ⁻¹ N ₂	4	0.84	0.42	2.55	0.28	[41]
Шины легковых автомобилей	1.43	0.43	Песчаная ванна с псевдоожиженным слоем. Скорость перемешивания 120 об·мин ⁻¹	400°С, 30 мин, 10 атм N ₂	н/д	0.83	0.41	2.63	0.2	
				400°С, 30 мин, 1 атм N ₂	н/д	0.76	0.38	2.33	0.28	

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас.% S	мас.% N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Смесь шин грузовиков, тракторов, легковых автомобилей	1.87	0.55	Реактор непрерывного действия с подвижным слоем с винтовым транспортером до 15 кг·ч ⁻¹	3.5 кг·ч ⁻¹ сырья, 600°C, время пребывания 3.7 мин, 11.4 нл·мин ⁻¹ N ₂	1.3	1.05	1.43	н/д	н/д	[42]
					0.9	1.12	1.39	н/д	н/д	
					0.9	0.93	1.28	н/д	н/д	
					0.95	0.98	4.61	н/д	н/д	
					0.8	0.91	0.9	н/д	н/д	
Шины легковых автомобилей	0.89	н/д	Непрерывный реактор с коническим носиком	100 г сырья, 3 г·мин ⁻¹ , 35 г песка, 425°C, 9.5 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.6	0.3	[43]
					н/д	н/д	н/д	3.3	0.5	
					н/д	н/д	н/д	2.1	0.4	
					2.9	н/д	н/д	н/д	н/д	[44]
Крошки смеси шин	2.01	0.3	Реактор с горизонтальной печью	6-8 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 550°C	0.1	н/д	н/д	2.68	н/д	
					2.5	н/д	н/д	н/д	н/д	
					0	н/д	н/д	2.34	н/д	
Волокна смеси шин	1.75	0.3	Вращающаяся печь	40 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 900°C	н/д	1.13	0.6	2.28	0.4	[30]
					н/д	0.85	3.4	1.72	1.2	
Крошка шин	2.13	1.3			н/д	н/д	н/д	2.24	0.37	[45]
Армирующее волокно	1.03	1.1			н/д	н/д	н/д	2.24	0.37	
Шины легковых автомобилей	1.2	н/д	Вращающаяся печь	60 град·мин ⁻¹ , 450°C, 2 об·мин ⁻¹	н/д	н/д	н/д	2.24	0.37	

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас%					Литературный источник
	мас% S	мас% N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Шины легковых автомобилей	2.4	0.7	Реактор с вращающейся печью (пилотная установка)	20 кг сырья, 550°C, 30 мин, N ₂	н/д	н/д	н/д	3.8	0.3	[38]
Шины легковых автомобилей	н/д	н/д	Реактор с вращающейся печью, степень наклона 7, 3 об·мин ⁻¹	19.2 кг сырья, 4.8 кг·ч ⁻¹ , 1.4 м ³ ·ч ⁻¹ , 550°C, 4 ч	3.29	2.4	0.44	2.3	0.34	[46]
				19.2 кг сырья, 4.8 кг·ч ⁻¹ , 1.4 м ³ ·ч ⁻¹ , 600°C, 4 ч	2.46	2.21	0.55	2.32	0.28	
				19.2 кг сырья, 4.8 кг·ч ⁻¹ , 1.4 м ³ ·ч ⁻¹ , 680°C, 4 ч	1.97	1.99	0.65	2.57	0.22	
Смесь шин грузовых и легковых автомобилей	н/д	н/д	Вращающийся автоклав-реактор (промышленный масштаб)	8 т сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 400°C, 0.2 бар, 4 об·мин ⁻¹ , 5 ч	н/д	1.06	2.12	н/д	н/д	[47]
Смесь шин грузовых и легковых автомобилей	1.1	0.3	Шнековый реактор непрерывного действия с подвижным слоем, 560 кг, 100 ч	3.5 кг·ч ⁻¹ , 600°C, 3.7 мин	0.5	0.9	0.8	2.5	0.5	[48]
				3.5 кг·ч ⁻¹ , 800°C, 3.7 мин	0.5	0.8	0.9	2.6	0.7	
				3.5 кг·ч ⁻¹ , 600°C, 1.9 мин	0.6	0.8	0.8	2.3	0.5	
Шины легковых автомобилей	2.5	0.4	Двустадийный: шнековый и реактор с псевдоожженным слоем	400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , шнек 229°C, 4 мин, реактор 506°C	н/д	0.72	0.29	1.91	0.09	[40]
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , шнек 334°C, 4 мин, реактор 511°C	н/д	0.55	0.3	2.55	0.09	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , шнек 454°C, 4 мин, реактор 516°C	н/д	0.68	0.28	2.7	0.17	
Шины легковых автомобилей	1.6	0.3	Пиролизер с двухшнековым экструдером, 5.5–14.5 кг·ч ⁻¹ , 7–8 ч	1. 320–350°C 2. 500°C	0	0.97	0.42	2.5	0.1	[49]
Шины легковых автомобилей	1.4	0.5	Лабораторный реактор на 1 кг сырья. Вакуумный пиролиз	415°C, N ₂ , ниже 3 кПа	0	0.8	0.2	2.8	н/д	[50]

Примечание. н/д — нет данных.

Таблица 2

Типы азот- и серосодержащих групп (%) в пиролитической саже при различных скоростях нагрева [24]*

Элемент	Тип групп	Шина	Полукок				
			5 град·мин ⁻¹	10 град·мин ⁻¹	20 град·мин ⁻¹	30 град·мин ⁻¹	40 град·мин ⁻¹
N	Нитридная	4.08	—	—	—	—	—
	Пиррольная	60.61	7.83	52.19	50.49	19.95	55.28
	Пиридиновая	35.31	58.42	22.27	11.09	48.49	12.17
	Четвертичная	—	33.75	25.56	38.42	31.57	32.55
S	Сульфатная	—	7.91	6.70	11.55	9.22	9.68
	Тиофеновая	19.08	24.74	50.58	37.58	29.94	26.96
	Алифатические серо- содержащие соеди- нения	23.07	14.44	13.63	12.42	16.21	13.77
	Сульфиды металлов	57.85	52.91	29.09	38.45	44.63	49.59

кая скорость нагрева и короткое время пребывания частиц, в реакторе непрерывного действия с коническим желобом показало, что с повышением температуры с 425 до 575°C в продуктах увеличивается доля азот- и серосодержащих соединений (табл. 1). В масле количество серы росло с 1.15 до 1.27 мас%, а в полукоксе — с 2.96 до 3.63 мас%. Основным гетероатомным компонентом пиролизного масла являлся бензотиазол, тогда как в газовой фазе был обнаружен только сероводород.

Распределение серосодержащих соединений в продуктах пиролиза свидетельствует о том, что основная часть серы содержится в твердом остатке, доля которой растет с 60 до 63% с повышением температуры (рис. 5). Высокое содержание серы в полукоксе связано с термической стабильностью органических и неорганических серосодержащих соединений. Максимальное количество сероводорода, выделяющегося в результате пиролиза изношенных шин, наблюдалось при 475°C (7.4%).

Таблица 3

Основные гетероатомные компоненты (%), образовавшиеся в пиролизном масле при различных скоростях нагрева [24]**

Компонент	Масло				
	5 град·мин ⁻¹	10 град·мин ⁻¹	20 град·мин ⁻¹	30 град·мин ⁻¹	40 град·мин ⁻¹
Циклогексилметил пентадециловый эфир серной кислоты	12.71	5.62	1.40	11.00	4.70
Циклогексилметил тридециловый эфир серной кислоты	—	—	3.21	6.36	3.70
Дициклогексилметиловый эфир серной кислоты	—	—	3.26	—	2.27
Бис(1,1,3,3-тетраметилбутил)дисульфид	3.16	1.93	1.75	1.46	1.36
1,2-Дигидро-2,2,4-триметил-хинолин	2.64	—	—	1.55	—
2,4-Диметил-хинолин	—	—	—	—	4.16
2,7-Диметил-хинолин	—	—	3.55	1.29	—
5-Фенил-2,4-пиридиндиамин	—	2.12	1.17	0.89	—

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

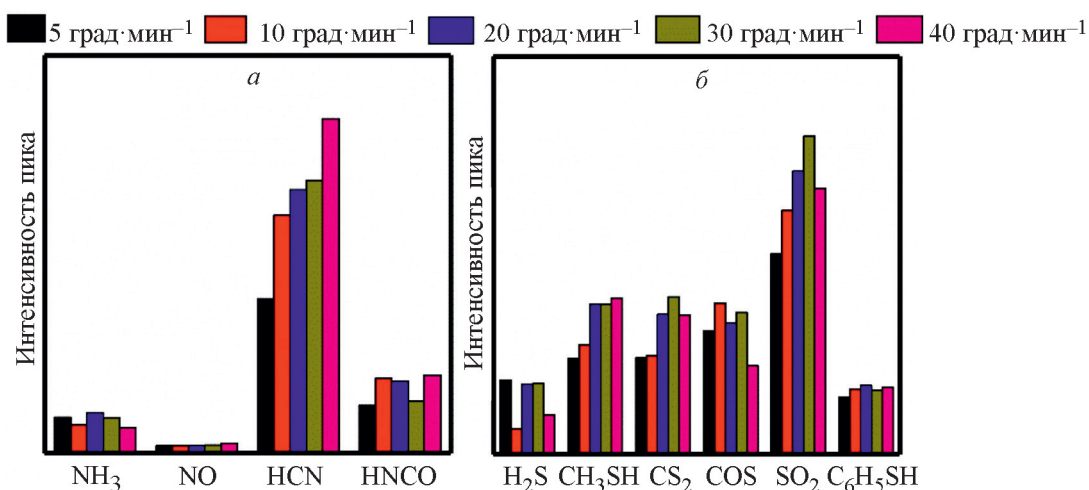


Рис. 3. Интенсивности хроматографических пиков N- и S-содержащих соединений, образующихся в газовой фракции при различных скоростях нагрева.
а — азотистые, б — сернистые соединения [24].*

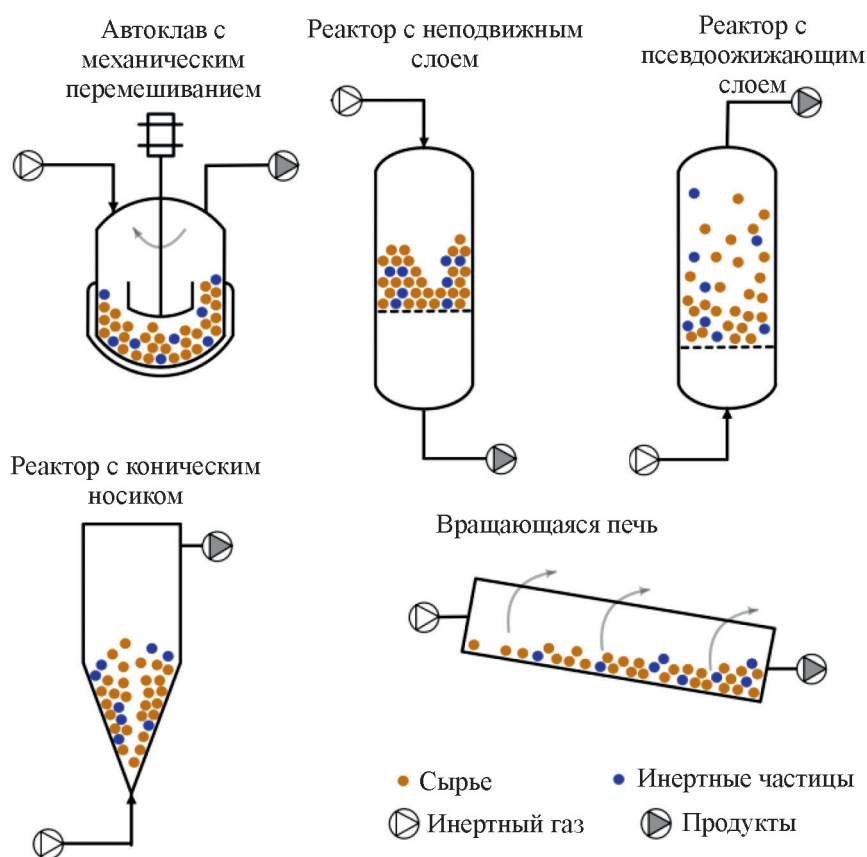


Рис. 4. Схемы реакторов [4].**

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

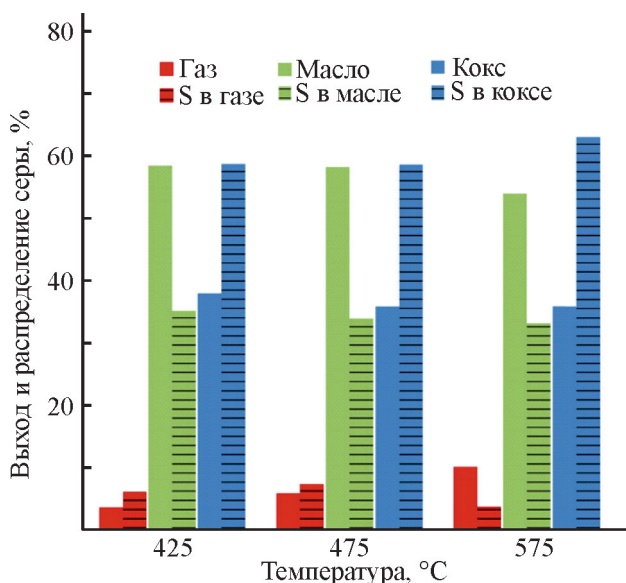


Рис. 5. Распределение серы в продуктах мгновенного пиролиза изношенных грузовых шин [27].*

Скорость нагрева в мгновенном пиролизе шин легковых автомобилей в реакторе с псевдоожиженным слоем [25] составляла 700–1100 град·мин⁻¹, что позволяло получать пиролизное масло, содержание серы в котором варьировалось в диапазоне 0.54–1.2 мас% в зависимости от температуры процесса (350–600°C).

Быстрый пиролиз. Образование серосодержащих соединений в газовой, жидкой и твердой фазах продуктов быстрого пиролиза изношенных шин легковых автомобилей в вертикальной печи исследовано в [28] при температурах 400–800°C (табл. 1). При низкой температуре процесса (400°C) основная часть серы содержалась в твердом остатке (61%), тогда как при 500°C это значение снижалось до 43%, а доля серы в газовой фазе достигала 40%; максимальное количество серы в виде газообразных серосодержащих компонентов было получено в ходе пиролиза шин при 700°C — 23%.

В материале шин для легковых автомобилей сера, как правило, представлена в форме тиофенов (69.9%) и сульфидов (30.1%). Обработка изношенных шин при низких температурах (400°C) приводит к разложению и превращению тиофенов в сульфиды металлов (37.2%) и алифатические серосодержащие соединения (31.1%), доля тиофенов снижается до 31.7%. Повышение температуры процесса до 500°C приводит к увеличению количества сульфидов и снижению количества алифатических серосодержащих

соединений (6%) и производных тиофенов (26.7%): при проведении процесса пиролиза при 600°C в образующемся твердом остатке обнаруживают сульфаты металлов, доля которых колеблется в пределах 5.3–15.3%, а при 800°C — сульфоны (11.2%).

При быстром пиролизе в газовой фазе возможно образование помимо сероводорода SO₂, COS и CH₃SH. Выделение метилсульфида и сероводорода обусловлено взаимодействием формирующихся при разрыве связей вдоль C=C радикалов *CH₃ и *H с серой [54]:



Выделение H₂S и COS увеличивается с повышением температуры до 700°C и резко снижается при 800°C (рис. 6), тогда как максимальное образование метилсульфида и сернистого газа достигается при 500°C. Более высокая температура подавляет образование данных газов.

Повышение температуры способствует разложению каучука и соответственно большему выходу метана, водорода и H₂S в газовой фракции. Особенностью процесса разложения является то, что метильный радикал быстрее реагирует с радикалом водорода, но не серы, таким образом ингибируя образование метилсульфида при повышенных температурах. Выделение сернистого газа обусловлено окислением *OH сульфидного радикала. Добавление оксидов металлов в таком процессе способствует уве-

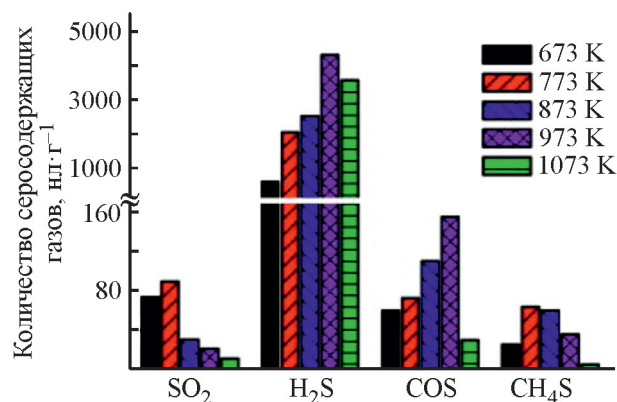
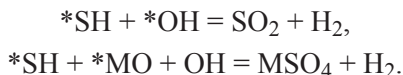


Рис. 6. Состав серосодержащих соединений в пиролизных газах в зависимости от температуры быстрого пиролиза отработанных шин легковых автомобилей (400–800°C) [28].**

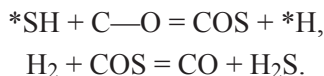
* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

личению выхода сульфата металла и газообразного водорода:



В результате вторичных реакций серы образуется токсичный COS [54], выход которого снижается за счет его взаимодействия с водородом и образованным в процессе пиролиза полукоксом:



В исследовании [53] основное внимание уделялось влиянию скорости нагрева (60–6000 град·мин⁻¹) и температуры (425–575°C) в быстром пиролизе отработанных шин легковых автомобилей в фототермическом реакторе на распределение серы в продуктах. Высокая температура способствовала улетучиванию сернистых соединений из образуемого полукокса и обогащению серой смолы (38% серы при 575°C и 60 град·мин⁻¹). Доля серы падает с 67 до 59% при повышении температуры с 425 до 575°C при скорости нагрева 60 град·мин⁻¹. Увеличение скорости нагрева до 600 град·мин⁻¹ также приводит к значительному снижению количества серы в твердом продукте (с 60 до 52% при температурах 425–525°C). Дальнейшее повышение скорости нагрева до 6000 град·мин⁻¹ практически не влияло на содержание серы в полукоксе, но при таких скоростях смолистая сера быстрее преобразовывалась в газообразную.

Изучение состава газовой фазы показало, что более 80% серосодержащего газа составлял H₂S, помимо которого были зарегистрированы COS, CH₃S и CH₄S₄ (рис. 7, а).

При низкой скорости нагрева (60 град·мин⁻¹) с повышением температуры до 500°C наблюдается тенденция разложения более стабильных серосодержащих соединений до полисульфида CH₄S₄. При более высоких скоростях нагрева образуется большое количество радикалов *SH и *H, взаимодействие которых приводит к выделению сероводорода (рис. 7, б), что свидетельствует о большой зависимости выхода H₂S от скорости нагрева, а не от температуры.

Аналогично работе [24], в которой изучалось преобразование сернистых функциональных групп при повышении скорости нагрева с 5 до 40 град·мин⁻¹ при 600°C медленного пиролиза отработанных шин легковых автомобилей, авторы [53] изучали влияние высокой скорости быстрого пиролиза шин на образование сераорганических соединений в твердом продукте (табл. 4) [53]. В результате разложения материала шин происходит деструкция и преобразование сульфонов RR'SO₂, сульфатов MSO₄ и тиофенов в сульфиды металлов, преобладающих в твердом продукте, доля которых составила до 61.65% при 575°C.



Увеличение скорости нагрева приводит к снижению выхода сульфидов металлов.

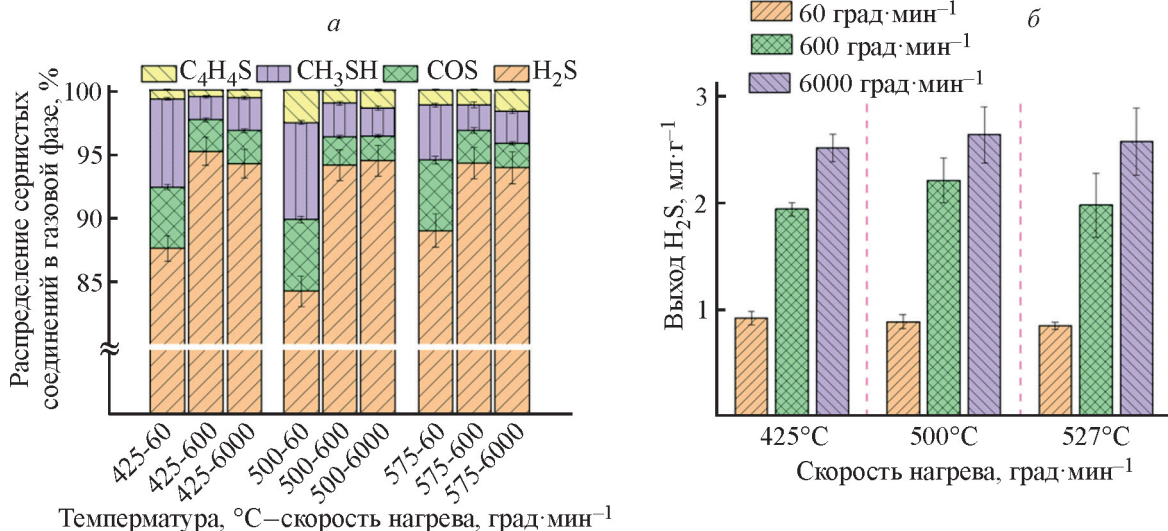


Рис. 7. Состав серосодержащих соединений в пиролизных газах в зависимости от температуры быстрого пиролиза отработанных шин (425–575°C) и скоростей нагрева (60–6000 град·мин⁻¹) [53].*

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Таблица 4

Типы серосодержащих соединений (%) в пиролитической саже при различных температурах и скоростях нагрева (из данных [53])

Тип серосодержащих соединений в материале шин	Исходное сырье	425°C		500°C		575°C	
		60 град·мин ⁻¹	600 град·мин ⁻¹	60 град·мин ⁻¹	600 град·мин ⁻¹	60 град·мин ⁻¹	600 град·мин ⁻¹
Сульфиды металлов	35.01	60.11	56.86	60.26	57.5	61.65	55.44
Алифатические серосодержащие соединения	25.98	24.34	24.84	27.27	25.72	27.09	23.78
Тиофены	15.49	5.12	9.96	3.51	9.07	5.78	2.11
Сульфоны	12.12	1.86	0.15	1.43	1.33	0.79	3.98
Сульфаты металлов	11.4	8.57	8.19	7.53	6.38	4.69	14.7

Медленный пиролиз.

— Реактор с неподвижным слоем. Реактор с неподвижным слоем обеспечивает проведение пиролиза в течение длительного времени пребывания выделяющихся продуктов в реакторе. Повышение температуры с 500 до 800°C в [19] приводило к разложению гетероатомных соединений, образуемых в процессе деструкции вулканизированных добавок в шинах: доля серо- и азотсодержащих соединений снижается с 10.45 до 6.23% (табл. 5), среди которых были идентифицированы 2-метил-2-аминопропан, бензотиазол, фталимид, 2,4-диметилхинолин, 2,7-диметилбензотиофен, *n*-фенилендиамин и тиофен. Наименьшее количество серы в пиролизном масле и полукоксе было получено при 500 (0.85 мас%) и 700°C (1.72 мас%) соответственно (в исходном сырье ее доля составляла 2.6 мас%) [19].

Увеличение скорости нагрева с 5 до 35 град·мин⁻¹ в процессе термообработки шин легковых автомобилей при 400°C позволило авторам [29] снизить количество серы с 1.7 (шины) до 0.11 мас% в пиролизном

масле. Термообработка крошки шин и армирующего волокна в [30] при повышенной температуре 850°C и низкой скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ приводила к двукратному снижению количества серы в жидком продукте по сравнению с ее количеством в исходном сырье (табл. 1).

Пиролиз в периодических реакторах с неподвижным слоем изучали в работах [31–38]. Так, в процессе пиролиза шин легковых автомобилей при 450–600°C в реакторе промышленного масштаба (3 кг сырья) с низкой скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹ было получено пиролизное масло, практически не очищенное от серы: в исходном сырье ее доля составляла 1.7 мас%, тогда как в масле — 1.3–1.4 мас% в зависимости от температуры [31]. Снижение количества исходного сырья до 300 г в пиролизе в [32] при 400–700°C и увеличение скорости нагрева до 12 град·мин⁻¹ позволило получить масло, содержащее 0.93–1.17 мас% серы, вместо 1.6 мас% (в исходном сырье). Проведение пиролиза сырья при более низких температурах (350–450°C) и в течение длительного времени (до 4 ч) [33]

Таблица 5

Полярные компоненты пиролизного масла [19]*

Гетероатомсодержащие соединения (сумма, %)	10.45	8.35	6.27	6.23
2-Метил-2-аминопропан	0.11	0.02	0.01	—
Бензотиазол	4.77	3.05	2.55	2.65
Фталимид	—	0.19	0.28	0.26
2,4-Диметилхинолин	4.63	3.5	2.19	2.2
2,7-Диметилбензотиофен	—	0.43	—	—
<i>n</i> -Фенилендиамин	0.11	—	—	—
Тиофен	—	0.81	0.58	0.58

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

способствовало выходу масла лучшего качества — количество сернистых компонентов в нем составляло всего 0.38–0.49 мас%, что более близко к показателям дизельного топлива (0.29 мас% S).

В качестве газа-носителя в пиролизе отработанных шин легковых автомобилей, как правило, используют азот как инертную оживающую среду, минимизирующую протекание вторичных процессов при разложении каучуков в шинах [3, 9–77]. В работах [34, 35] авторы исследовали влияние таких газов, как Ar, CO₂, CO₂ + водяной пар (табл. 1), на образование серо- и азотсодержащих соединений в продуктах пиролиза шин. При низкой скорости нагрева (10 град·мин⁻¹) сырья, содержащего 2.13 мас% S, использование смеси газов (30% CO₂ + 15% водяной пар) позволило получить пиролизное масло, доля серы в котором не превышала 0.69 мас%, что обусловлено каталитическими свойствами пара в процессе риформинга тяжелых соединений. В присутствии 30% CO₂ в результате пиролиза шин легковых автомобилей был получен жидкий продукт, содержащий 0.95 мас% серы, а в присутствии аргона — 0.97 мас%. Повышение скорости нагрева до 110 град·мин⁻¹ и уменьшение времени пребывания газообразных частиц в реакторе до 6.3 с в отсутствие газа-носителя привело к образованию значительного количества серы в пиролизном масле — 1.18 мас%.

С целью обеспечения равномерного распределения тепла в периодическом реакторе с неподвижным слоем авторы [36] использовали в установке пиролиза шин легковых автомобилей три нагревательных элемента. Реактор с трехзонным нагревателем и двухфазным разделением газожидкой фазы в процессе пиролиза позволил получить пиролизное масло лучшего качества по сравнению с маслами, полученными в других исследованиях [29–32]. Концентрация сернистых соединений в нем не превышала 0.58 мас% при 550°C. В газовой фракции, полученной при 550°C, был обнаружен гексатиан и 4-метил-3Н-1,2-дитиол-3-тион, а при повышенных 600 и 700°C — только гексатиан. Пиролизные масла содержали такие гетероциклы, как циклогексилметилгептиловый эфир серной кислоты, пик концентрации которой приходился на 650°C, циклогексилметилбутиловый эфир серной кислоты (пик концентрации при 600°C), циклогексилпентадециловый эфир серной кислоты (пик концентрации при 500°C) и 1,4-бензолдиамин (пик концентрации при 600°C).

В [37] разработали полупериодическую пилотную установку с 6 параллельными реакторами с неподвижным слоем (процесс GRAUTHERMIC-Tyres), позволяющую перерабатывать до 12 кг сырья в те-

чение 4 ч при достаточно высоких температурах (500–700°C). Повышение температуры в данном процессе приводило к снижению доли жидких сернистых компонентов (до 0.7 мас%) благодаря большому выделению H₂S (до 0.9 мас%) и образованию сульфидной фазы в твердом остатке (до 3.1 мас%). Концентрация бензотиазола практически не изменялась при повышении температуры (1.9–2.1%), тогда как при высоких температурах (700°C) снижалась доля бензотиофена, 2,3-диметилбензотиофена и диметилтиофена до <1% и исключалось образование 1,4-диметилхинолина.

— Реактор с псевдоожижающим слоем. Энергичное циркуляционное перемешивание твердой фазы приводит к выравниванию температуры по всему объему псевдоожиженного слоя, что является значительным преимуществом перед пиролизом в неподвижном слое такого же дисперсного материала.

В [39] кварцевый песок в качестве такого слоя псевдоожижали нагретым азотом либо паром из парогенератора. Авторы проводили пиролиз отработанных грузовых шин, исследуя влияние температуры, природы псевдоожижающего газа и времени пребывания газовых продуктов в реакторе (табл. 1). Использование инертного азота по сравнению с пирогазом и паром при 600°C способствовало образованию меньшего количества сернистых соединений (0.54 мас% S) в жидком продукте (табл. 6). Тиофен был обнаружен в следовых количествах при пиролизе в N₂, пирогазе и при малом времени пребывания газовых частиц в реакторе (1.9 с), в то время как следы диметилтиофена — в процессе при 700°C. Пиролизное масло наилучшего качества с минимальной концентрацией серосодержащих компонентов получено при 700°C и в присутствии водяного пара — 0.32 мас%.

Аналогичное исследование [40] проводили на примере пиролиза шин легковых автомобилей, содержащих те же количества серы и азота, что и грузовые шины [39]. Более высокие температуры процесса (614–617°C) приводили к увеличению содержания серы в пиролизном масле (табл. 1), а N₂, применяемый в качестве псевдоожижающего газа, оказался более эффективным, чем продуктовый газ, — 0.75 и 0.9 мас% S. По сравнению с маслами, полученными при пиролизе грузовых шин [39], в маслах из шин легковых автомобилей [40] не было обнаружено анилина, но были идентифицированы нитрилы и производные бензотиофена (табл. 7). Высокая температура реакции способствовала снижению содержания серы в полукоксовом продукте в отличие от ее влияния на состав пиролизного масла.

Таблица 6

Рабочие условия пиролиза грузовых шин и массовая доля серо- и азотсодержащих соединений (%) в газовой фракции и пиролизном масле [39]*

Температура реактора, °С	600	600	600	600	650	700
Псевдоожижающий газ	N ₂	Пирогаз	Пар	Пар	Пар	Пар
Сырье, г	5120	5040	5000	6000	3100	3920
Производительность пара, г·ч ⁻¹			2660	3920	1860	2000
Время пребывания газа, с	2.6	2.5	2.7	1.9	3.3	2.9
H ₂ S	0.38	0.13	0.6	0.6	0.5	0.6
Тиофен	+	+	0.13	+	0.12	0.07
Метилтиофен	0.11	0.21	0.17	0.16	0.25	0.13
Диметилтиофен	0.1	0.13	0.18	0.1	0.14	0.04
Бензотиазол	0.28	0.30	0.24	0.25	0.28	0.08
Анилин	0.14	0.15	+	0.09	+	0.03
2,3-Диметилхинолин	0.1	0.1	0.1	0.08	0.14	0.05

Таблица 7

Массовая доля (%) гетероатомных соединений в пиролизном масле [40]**

Температура реактора, °С	497	614	516	617
Псевдоожижающий газ	Пирогаз	Пирогаз	N ₂	N ₂
2,4-Диметилбензотиофен	1.5	1.3	1.6	1.3
Диметилбензотиофен	—	0.6	—	0.9
2-Этил-5,7-диметилбензотиофен	0.3	0.3	0.2	0.5
Бензотиазол	1.9	1.6	2.8	1.9
2,4-Диметилхинолин	0.8	0.5	0.8	0.5
Гексадеканнитрил	0.2	—	0.2	—
Гептадеканнитрил	0.3	0.1	0.3	0.1

Другая вариация пиролизной установки представлена в [41]. Авторы проводили пиролиз изношенных шин легковых автомобилей в песчаной бане с псевдоожиженным слоем с механическим перемешиванием (120 об·мин⁻¹), что сводило к минимуму возможные проблемы с массо- и теплопередачей. В качестве псевдоожижающего газа был использован водород. При переработке сырья при 400°С снижение времени процесса с 60 до 2 мин приводило к ингибированию выделения сероводорода с 5 до 0 мас%. С уменьшением первоначального давления водорода с 10 до 1 атм концентрация сернистых и азотистых соединений в пиролизном масле падала с 0.84 и 0.42 мас% до 0.76

и 0.38 мас% соответственно (табл. 1). Наибольшее количество серы в виде сульфидов и элементарной серы в твердом остатке было образовано при гидроконверсии шин при 5 атм H₂.

— Реактор с подвижным слоем. В [42] значительное влияние на образование гетероатомных продуктов оказали температура и скорость подачи сырья (табл. 1). Термическую обработку сырья, состоящего из смеси шин грузовиков, тракторов и легковых автомобилей, авторы проводили в непрерывном реакторе с подвижным слоем и винтовым транспортером промышленного масштаба, позволяющим перерабатывать до 15 кг сырья в час. Повышение температуры с 600 до 800°С, как и скорости подачи сырья с 3.5 до 8 кг·ч⁻¹, способствовало снижению выделения газообразного сероводорода, а также уменьшению концентрации сераорганических соединений в жид-

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Там же.

ком продукте. Наилучший результат был достигнут при температуре 600°C и скорости подачи сырья 8 кг·ч⁻¹ — 0.91 мас% S и 0.8 мас% N.

— Реактор с коническим носиком и фонтанирующим слоем. Высокая производительность реактора с коническим носиком в процессе пиролиза изношенных шин обусловлена циклическим движением, хорошим межфазовым контактом, высокой скоростью нагрева и уменьшенным временем пребывания летучих продуктов. Непрерывная работа в коническом реакторе с фонтанирующим слоем позволяет избежать накопления остаточного технического углерода благодаря его непрерывному удалению. Содержание серы в полукоксе, полученном при температурах 425–600°C, в реакторе с коническим носиком [43] достаточно велико — до 3.6 мас%, при этом с повышением температуры до 600°C ее доля падает до 2.1 мас%. Аналогичные результаты были получены в исследованиях мгновенного пиролиза грузовых шин в пиролизере с коническим носиком при 425–525°C [26, 27], пиролиза шин легковых автомобилей при 500–600°C в He в периодическом реакторе с неподвижным слоем [38] и в процессе GRAUTHERMIC-Tyres при 700°C [37] (табл. 1).

— Реактор с горизонтальной печью. Изучение пиролиза изношенных шин легковых автомобилей при различных температурах 550–900°C в горизонтальной печи [44] показало, что в пиролизных маслах, полученных при переработке сырья, образуются гетерогенные соединения, содержащие алифатические сульфидные связи —CH₂—S—CH₂— и алифатическую аминогруппу NH₂—CH₂—, а в масле из волокон шин — еще и нитрильную (насыщенные нитрилы). Доля выделяемого сероводорода при 550°C достигала 2.5–2.9 мас% в зависимости от пиролизированного сырья, тогда как с увеличением температуры процесса до 900°C снижалась до 0 мас%. Это говорит о том, что весь вулканизированный каучук разлагается при 500–600°C с выделением большего количества H₂S.

— Реактор с вращающейся печью. Ротационные печи располагаются под наклоном от 1° до 10°, что облегчает переработку сырья. За счет более длительного пребывания частиц в горячей зоне вращающегося реактора получаемые масла содержат ароматические соединения в более высокой концентрации и меньшее количество кислородсодержащих компонентов [30]. Но количества сернистых соединений в пиролизном масле, полученном в таком реакторе, превышают их же количества в маслах, образованных путем пиролиза отработанных шин легковых автомобилей в реакторе с неподвижным слоем, в аналогичных условиях. Авторы

провели сравнение пиролиза двух типов шин легковых автомобилей при 850°C [30]: 0.96 и 1.13 мас% S в маслах из крошки шин и 0.55 и 0.85 мас% S в маслах из волокна, полученных в реакторе с неподвижным слоем и в реакторе с вращающейся печью соответственно. Доля азотсодержащих компонентов также больше в масле, полученном в установке с вращающейся печью. Количества серо- и азотсодержащих соединений в полукоксе были сопоставимы.

Сравнительное исследование пиролиза шин легковых автомобилей в лабораторном реакторе (масса сырья 50 г) с неподвижным слоем и в пилотной установке (масса сырья 20 кг) с реактором с вращающейся печью при 550°C [38] показало, что во втором случае доля серы в твердом продукте выше (3.6 мас%), чем в первом (3.3 мас%).

Как при пиролизе отработанных шин легковых автомобилей в горизонтальной печи [44], так и при термической обработке шин легковых автомобилей в пилотной установке с вращающимся печным реактором с внешним обогревом (масса сырья 19.2 кг) [46] при повышении температуры с 550 до 680°C снижается доля серосодержащих соединений в газовой фракции — с 3.29 до 1.97 мас%, тогда как доля выделяющегося сероводорода росла с 0.08 до 0.22 мас% на 1 кг сырья и в жидких продуктах, переходя в сульфиды в твердом продукте (табл. 1).

Некаталитическая обработка смеси изношенных шин грузовых и легковых автомобилей во вращающемся автоклаве промышленного масштаба авторами [47] при 400°C позволила получить из 8 т сырья 3.5 т жидкого продукта, доля серы и азота в котором не превышала 1.06 и 2.12 мас% соответственно, что являлось хорошим результатом для столь масштабной переработки. Сера в пиролизном масле содержалась в виде меркаптанов, бензотиазола и дибензотиофенов, помимо которых были обнаружены *трем*-гексадекантиолы (0.33% площади пика хроматографического спектра). Масса полученной пиролизной сажи составляла 2.08 т.

— Шнековый реактор непрерывного действия. Преимущество шнекового реактора заключается в более равномерном распределении температуры в слое материала и более строгом температурном контроле процесса пиролиза. Применение шнекового реактора позволяет создавать любое число температурных зон реакции. При вращении шнека твердый сыпучий материал перемешивается и транспортируется.

Авторы [48] проводили пиролиз смеси отработанных шин легковых и грузовых автомобилей с использованием экспериментальной установки мощностью 150 кВт, позволившей переработать 560 кг сырья в

течение 100 ч непрерывной работы. Шнековый реактор непрерывного действия способен перебатывать до $15 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Повышение температуры процесса с 600 до 800°C , как и снижение времени пребывания частиц в реакторе с 3.6 до 1.9 мин, приводило к незначительному снижению доли серы с 0.9 до $0.8 \text{ мас}\%$, тогда как в исходном сырье количество серы не превышало $1.1 \text{ мас}\%$, а доля азота, наоборот, возрастала с 0.3 до $0.8\text{--}0.9 \text{ мас}\%$. Количество серосодержащих соединений, обнаруженных в твердом остатке, свидетельствует о том, что в этой фракции удерживается около 85.5% серы, тогда как в большинстве экспериментов с использованием других реакторов это значение не превышало $60\text{--}63\%$. По сравнению с результатами, полученными при пиролизе изношенных шин в реакторе с подвижным слоем [42], песчаной баней с псевдооживленным слоем [41] и реактором с горизонтальной печью [44] и вращающейся печью [46], сероводород в процессе пиролиза в шнековом реакторе [48] выделяется в достаточно низких концентрациях.

Изучение влияния расхода сырья на течение разложения шин легковых автомобилей в пиролизере с двухшнековым экструдером [49] ($320\text{--}350$ и 500°C) показало, что наиболее оптимальным оказался расход измельченного сырья $10 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Полученный кокс в процессе пиролиза содержал $2.5 \text{ мас}\% \text{ S}$ при содержании ее в исходном сырье $1.6 \text{ мас}\%$. Это говорит о том, что около 77% исходного количества серы переходит в твердый продукт в виде сульфидов металлов, образованных в результате взаимодействия их оксидов с выделяющимся сероводородом. В жидком продукте, содержащем $0.97 \text{ мас}\%$ серы, помимо основного вулканизатора бензотиазола были обнаружены 2-меркаптобензотиазол и дисульфид.

— Двустадийный пиролиз. Благодаря двустадийной обработке сырья, в которой на первой стадии происходит разложение каучуковой полимерной структуры при низких температурах, а на второй — крекинг образующихся тяжелых углеводородов и полярных гетероатомных соединений при более высокой, получают пиролизное масло лучшего качества, чем в одноступенчатом процессе. Пиролиз изношенных шин легковых автомобилей в двухступенчатом пиролизере, состоящем из шнекового реактора ($230\text{--}450^\circ\text{C}$) и реактора с псевдооживленным слоем (510°C) [40], приводил к образованию масла со сниженным количеством серы ($0.55\text{--}0.72 \text{ мас}\%$), тогда как в реакторе с псевдооживленным слоем было получено масло с концентрацией сераорганических компонентов $0.75\text{--}0.92 \text{ мас}\%$. Доля азота в пиролизном масле двухступенчатого пиролиза отработанных

шин также была ниже, чем в одностадийном процессе. Масла, образованные в шнековом реакторе, содержали гетероатомные соединения с низкой молекулярной массой, тогда как в маслах, получаемых в реакторе с псевдооживленным слоем, были обнаружены высокомолекулярные полярные компоненты. При повышении температуры не наблюдалось прямой зависимости образования сераорганических соединений в пиролизном масле: наименьшее содержание серы в нем достигалось при температуре 334°C — $0.55 \text{ мас}\% \text{ S}$.

По сравнению с пиролизным маслом, полученным в одностадийном процессе пиролиза (табл. 7), в маслах из шнекового реактора содержалось определенное количество анилина и триметиламинометана (табл. 8), которые на втором этапе подвергались разложению при 510°C .

— Вакуумный пиролиз. Низкое давление при пиролизе каучуковых изделий сводит к минимуму протекание вторичных реакций, таких как термический и каталитический крекинг, реакции реполимеризации, повторной конденсации, восстановления и окисления, что позволяет получать ценное нефтехимическое сырье лучшего качества. Так, в [50] пиролизное масло, теплотворная способность которого достигала $43 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, было богато бензолом, массовая доля серы в нем составляла всего $0.8 \text{ мас}\%$. Газообразные продукты ($37 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$), получаемые при 415°C и давлении ниже 2 кПа , содержали H_2 , CO , CO_2 , метан, этилен, этан, пропилен и пропан, H_2S не обнаруживался в газовой фазе. Частичный массовый баланс серы составляет 70.4% для твердого остатка и 27.4% для пиролизного масла, что свидетельствует о потерях серы в 2.2% .

Плазменный пиролиз шин. По сравнению с обычным пиролизом плазменный пиролиз [55–58] имеет ряд уникальных преимуществ: благодаря нагреванию за счет высокочастотного разряда достигается высокая температура в реакторе и соответственно быстрый нагрев образца, как следствие, высокая скорость процесса разложения с минимальным количеством вторичных и побочных процессов. За счет высокого удельного электрического сопротивления выделяется значительное количество тепла, способствующего повышению температур до достаточно высоких, которые приводят к образованию потока ионизированного газа или плазмы. Плазменный разряд способствует образованию большого количества высокореактивных частиц, включая ионы, свободные радикалы, активированные атомы и молекулы. Тяжелые углеводородные соединения, выделяемые из летучих компонентов материала отработанной шины,

Таблица 8
Массовая доля гетероатомных соединений в пиролизном масле [40]*

Соединение	Температура реактора, °С					
	шнековый реактор			реактор с псевдоожиженным слоем		
	229°С	334°С	454°С	510°С	510°С	510°С
Триметиламинометан	—	2	0.8	—	—	—
Анилин	—	1.1	0.8	—	—	—
2,4-Диметилбензотиофен	—	0.3	0.6	1.2	1.4	1.6
2-Этил-5,7-диметилбензотиофен	—	—	—	0.2	0.3	0.3
Бензотиазол	—	1.8	2	1.9	1.5	2.1
2,4-Диметилхинолин	—	—	—	0.6	0.6	0.7
Гексадеканнитрил	—	—	—	0.2	0.5	—
Гептадеканнитрил	—	—	—	0.4	0.6	0.8

могут быстро разлагаться с образованием водорода и легких углеводородных соединений. Основными продуктами такого типа пиролиза отработанных шин являются пирогаз и пиролитический уголь (табл. 9).

Использование высокочастотной мощности 1.6–2 кВт и пониженного давления в реакторе (3–8 кПа) в лабораторном автоклаве позволяет достигать за короткое время температуры реакционной среды 900–1500°С [55]. Образующийся в процессе пиролиза изношенных шин пирогаз содержит только H₂, CO, CH₄ и CO₂, а полукок — до 85% углерода и 2.04 мас% серы исключительно в виде сульфидов металлов (более 90%). Получаемый таким образом твердый продукт можно применять в качестве полуармирующей сажи.

Исследование пиролиза отработанных шин с использованием дугового плазменного реактора постоянного тока [56] показало, что в газовой фазе образуются C₂H₂, CH₄, C₂H₄, H₂, CO. Доля токсичных газов SO₂ и NO_x не превышала 80–300 и 100–300 ppm соответственно.

В работах [57–58] авторы изучали превращение и распределение серы в продуктах плазменного пиролиза изношенных шин легковых автомобилей. Значительное влияние на общее содержание серы в газообразных продуктах оказали температуры, достигаемые при повышении потребляемой мощности, и скорость подачи сырья, повышение которых приводило к снижению доли общей серы: до 4.35 мас% в случае мощности 48.4 кВт·А и 2.5 мас% в случае скорости подачи сырья 122.5 г·мин⁻¹ (табл. 9). Использование доломита в качестве адсорбента выделяемого се-

роводорода и (или) водяного пара также позволяет уменьшить количество серы в продуктах, но наилучший результат достигается при одновременном применении доломита и водяного пара — 0.52 мас% серы в газовой фракции. В отличие от результатов [56] в газообразном продукте, выделяемом при плазменном пиролизе [57–58], сера была идентифицирована только в виде H₂S, SO₂ обнаружен не был. Увеличение подводимой мощности способствует снижению концентрации H₂S, обратная зависимость наблюдается при снижении скорости подачи сырья. В твердом остатке сера содержится в виде сульфидов FeS₂ и ZnS и элементарной S.

Каталитический пиролиз шин

— Одностадийный пиролиз. В результате проведения вакуумного пиролиза изношенных шин легковых автомобилей в [59] было получено пиролизное масло, не содержащее основное соединение, образующееся в процессе разложения шины, — бензотиазол. Это связано с тем, что в условиях вакуума (3.5–10 кПа) во всех серосодержащих соединениях подвергаются разрыву связи S—C, имеющие наименьшую энергию связи (276 кДж·моль⁻¹), с образованием радикала R—S*, который в свою очередь, связывая атом водорода, преобразуется в меркаптан вида R—SH, дальнейшее расщепление связи S—C в котором приводит к образованию радикала HS* и соответственно сероводорода. Помимо сероводорода, выделение которого наблюдается при 400°С (2.68 мг·м⁻³) и растет до максимального количества при 480°С (33.48 мг·м⁻³), в пиролизных газах были обнаружены следовые количества COS и CS₂. Присутствие же щелочной добавки (3 г Na₂CO₃ на 100 г сырья) ухудшало качество

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

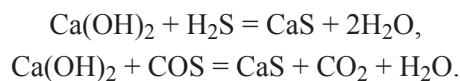
Таблица 9

Характеристики плазменного пиролиза и содержание серы в продуктах термообработки изношенных шин легковых автомобилей

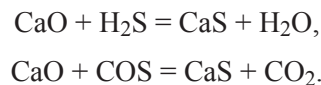
Содержание S, мас%	Содержание N, мас%	Скорость подачи, расход N ₂ , мощность, время, давление	Распределение S в продуктах, %		Содержание S в газе	Содержание S в полукоксе, мас%	Литературный источник
			газовая фракция	полукокс			
1.89	0.3	25–66.67 г·мин ⁻¹ сырья, 0.4 кПа, N ₂ , 4–5 мин	н/д	н/д	80–100 ppm	н/д	[56]
1.57	0.33	44.04 г·мин ⁻¹ сырья, 7.92 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	3.18	79.5	239 мг·м ⁻³	5.8	[58]
		89.1 г·мин ⁻¹ сырья, 7.92 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	2.51	92.2	329 мг·м ⁻³	4.4	
		96.4 г·мин ⁻¹ сырья, 8.1 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	2.66	97.2	223 мг·м ⁻³	2.96	
		122.5 г·мин ⁻¹ сырья, 7.92 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	2.2	97.5	244 мг·м ⁻³	2.5	
		78.06 г·мин ⁻¹ сырья, 8.28 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 30.8 кВт	2.55	97.7	330 мг·м ⁻³	5.1	
		75.36 г·мин ⁻¹ сырья, 7.8 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 39.6 кВт	2.78	92.8	311 мг·м ⁻³	4.6	
		86.6 г·мин ⁻¹ сырья, 7.86 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 44 кВт	н/д	н/д	283 мг·м ⁻³	3.98	
		80.04 г·мин ⁻¹ сырья, 7.98 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 48.4 кВт	2.7	94.3	304 мг·м ⁻³	4.35	
		75 г·мин ⁻¹ сырья, 8.04 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт, пар 80 мл·мин ⁻¹	н/д	н/д	50 мг·м ⁻³	0.9	
		76 г·мин ⁻¹ сырья, 8.1 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт, 10% доломита	н/д	н/д	120 мг·м ⁻³	1.96	
77 г·мин ⁻¹ сырья, 8.04 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт, 80 мл·мин ⁻¹ пара + 10% доломита	н/д	н/д	36.5 мг·м ⁻³	0.52			

масла, поскольку доля бензотиазола в нем достигала 0.23 мас%.

Высокая эффективность обессеривания CaCO₃ [60] и Ca(OH)₂ [61] пиролизных продуктов отработанных шин (табл. 10) обусловлена взаимодействием данных добавок с выделяющимся в процессе разложения вулканизированной шины сероводородом:



Пиролиз при температуре свыше 450°C приводит к разложению CaCO₃ и Ca(OH)₂ с образованием более реакционноспособного CaO, воды и углекислого газа:



Добавка CaCO₃ [60] в реакционную систему позволяет снижать содержание серы в масле до 1.42 мас%, тогда как в сырье ее доля составляла 4.85 мас%, а добавка 5 мас% Ca(OH)₂ [61] по сравнению с некаталитическим процессом (в масле 1.39 мас%) — 0.84%. Дальнейшее повышение доли добавки в смеси до 10–15 мас% не способствует уменьшению количества сераорганических компонентов масла.

Влияние добавки катализатора MgCl₂ на образование серо- и азотсодержащих соединений в пиролизном масле, полученном при одностадийной

обработке, исследовали в [62]. Некаталитический пиролиз сырья в реакторе периодического действия при 407.3°C в потоке Ar позволял снизить содержание серы в масле до 1.41 мас%, азота — до 0.31 мас%, в то время как в исходном сырье их доля достигала 2.2 и 0.6 мас% соответственно (табл. 10). Наличие кислотных центров Льюиса в $MgCl_2$ способствовало расщеплению длинных цепей алкилтиофенов посредством крекинга в более короткие, такие как метилтиофены, в которых в свою очередь подвергались разрыву связи C—S. Добавление соли $MgCl_2$ и увеличение ее количества в реакционной системе до 10–20% приводило к снижению доли серы в жидком продукте с 1.41 до 0.58 мас%. Наилучший результат, 0.38 мас% S в масле, был достигнут при повышенной температуре (475°C) и в более длительном процессе (80 мин).

Трехкратный рецикл $MgCl_2$ приводил к повышению доли серы в масле с 0.38 до 0.89 мас%, пятикратный — до 1.02 мас%, что ниже, чем в масле, полученном при пиролизе в отсутствие катализатора. Серосодержащие соединения сорбируются кислотными центрами катализатора до тех пор, пока этому не препятствует наличие стерических затруднений за счет объемных заместителей в соединениях и пока не происходит дезактивация кислотных центров $MgCl_2$.

Добавление в систему пиролиза изношенных шин легковых автомобилей 5–25% вспученного перлита, в состав которого входят 78.92% SiO_2 , 13.39% Al_2O_3 , 3.88% K_2O , 3.75% Na_2O , 0.51% CaO , 0.85% Fe_2O_3 и 0.14% MgO , при 425°C [63] и 0.05% катализатора ZSM-5 при 430°C [64] приводило к повышению количества серо- (3-метилтиофен, 0.62 мас%) и азотсодержащих (3-метил-3-фенилазетидин, 0.67 мас%) соединений в пиролизном масле по сравнению с теми же количествами при некаталитическом процессе в тех же условиях (табл. 10), что свидетельствует об отсутствии эффективности такого количества цеолита и перлита при данной температуре. Повышение температуры до 500°C и увеличение массы используемого катализатора ZSM-5 до 0.1% [65] способствует значительному повышению качества полученного масла по сравнению с маслом некаталитического пиролиза (табл. 10) при пиролизе изношенных шин легковых автомобилей в реакторе в полупромышленном масштабе.

Каталитический пиролиз включает [65] два этапа: на первом этапе при низких температурах отработанные шины подвергаются разложению в основном на смесь жидких углеводородов и полукокса, по мере постепенного повышения температуры реакции за

счет взаимодействия жидких углеводородов с активными участками катализатора на втором этапе сокращается общее время процесса пиролиза. Так, например, в отсутствие катализаторов пиролизное масло содержало 0.6 мас% серы и 0.83 мас% азота, а в присутствии добавок цеолитов ZSM-22, β -цеолита, USY и SAPO-11 доли серы и азота варьировались в пределах 0.3–0.57 и 0.7–1.0 мас% соответственно, среди которых наилучший результат был достигнут при использовании ZSM-5: доля S составляла 0.341 мас%, доля N — 0.786 мас%.

Результаты можно отнести к каталитической реакции первичных пиролизных продуктов изношенных шин благодаря ускорению расщепления C—S-, C—N- и C—O-связей на поверхности кислотных участков катализаторов. Оксид цинка действует как ускоритель, который может контролировать процесс вулканизации и реакции десульфуризации, улучшить физические свойства резины, а также способствует гидрогенизации тиофеновых колец для генерации сероводорода и сульфида цинка, тем самым снижая содержание сераорганических соединений в масле [65].

— Двустадийный пиролиз. Двухступенчатый пиролиз проводят последовательно в двух реакторах: в первом (шнековый реактор) происходит разложение сырья при низких температурах 300–400°C, образующиеся продукты под действием продувочного (инертного либо продуктового) газа проходят через слой катализатора во втором реакторе, температура которого достигает 500–600°C [66, 67]. Также возможна и одноступенчатая двустадийная схема пиролиза: в нижней зоне реактора при высоких температурах (500–600°C) сырье подвергают обработке с последующим переносом продуктов в верхнюю каталитическую зону с низкими температурами (300–400°C) [23, 69–71].

В качестве катализаторов могут быть использованы различные добавки — щелочные сорбенты сероводорода ($NaOH$, Na_2CO_3 , природные и кальцинированные оливины и доломиты [66]), цеолиты [69] и их промотированные металлами производные (Pt [23], Ru [69], Fe [70]).

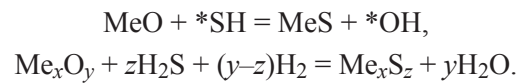
Влияние времени пребывания отработанных шин легковых автомобилей в реакторе в процессе двухступенчатого пиролиза, а также присутствие натуральных доломита $CaMg(CO_3)_2$ (~29% CaO , ~20% MgO , ~48% CO_2) и оливина $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (~39.6% SiO_2 , ~26.5% Fe_2O_3 и ~27.9% MgO) и их кальцинированных производных (кальцинированный оливин и доломит получают прокаливанием природных материалов в присутствии CaO и MgO при 900°C) вместо квар-

цевого песка в качестве неподвижного слоя изучали в [66].

В отсутствие добавок доля серы в пиролизном масле, полученном в ходе пиролиза на первой стадии в шнековом реакторе при 340°C, на второй — в реакторе с неподвижным слоем при 520°C, составляла 0.53–0.63 мас%, что значительно меньше количества серы в жидком продукте, образуемом при некаталитическом одностадийном пиролизе (~1 мас%). Столь низкое количество серы в масле обусловлено большим удалением выделяемого H₂S при повышенных температурах за счет его реакции с оксидами металлов.

Низкая эффективность использования натурального доломита и оливина (табл. 10) обусловлена ингибированием водородом, образующимся в пиролизном газе, реакции CaCO₃ и H₂S. В то же время в присутствии кальцинированных добавок, площадь поверхности, объем и диаметр пор которых значительно выше, чем у природных добавок, благодаря которым облегчается высвобождение CO₂ из пор при разложении CaCO₃ и MgCO₃, доля серы в масле снижается до 0.46 (доломит) и 0.45 мас% (оливин), а в твердом остатке — с 3.2 до 2.46 мас% (доломит) и 2.34 мас% (оливин), что свидетельствует о большей эффективности данных подложек за счет взаимодействия CaO и MgO с H₂S с образованием соответствующих сульфидов металлов. Содержание бензотиазола и 2,4-диметилхинолина, как основных гетероатомных соединений в жидком продукте, достигало минимальных значений 0.1 и 0.5 мас% соответственно при использовании кальцинированного оливина.

В [67] проводили сравнение каталитических свойств различных сорбентов сероводорода (CaO, Fe, FeO и кальцинированный оливин) и изучение влияния псевдоожигающего газа (N₂ и продуктовый газ) на обессеривание масла, полученного при пиролизе шин легковых автомобилей в тех же условиях, что и в работе [66]. Единственными гетероатомными соединениями, обнаруженными в пиролизном масле, являлись бензотиазол (0.3–0.8 мас%) и 2,4-диметилхинолин (0.3–0.7 мас%). Эффективность обессеривания полученного продукта в присутствии псевдоожигающего продуктового газа падала в ряду FeO > кальцинированный оливин > Fe > CaO с 0.42 до 0.62 мас%. Наименьшее количество серы в жидком продукте, полученном в ходе пиролиза в присутствии FeO, обусловлено большей сорбционной способностью оксида железа и, как следствие, большим подавлением образования бензотиазола. Взаимодействию оксидов металлов с радикалами *SH и H₂S, образуемыми в парах пиролиза изношенных шин, протекает по следующим реакциям:



Меньшая активность CaO по сравнению с FeO объясняется низкой реакционной способностью при температуре шнекового реактора (340°C): взаимодействие CaO и H₂S термодинамически выгодно при температурах 650–1300°C [68]. Замена продуктового газа на азот в качестве псевдоожигающего газа позволила дополнительно снизить долю серы в масле с 0.42 до 0.39 мас% в присутствии FeO, что объясняется эффектом разбавления N₂ продуктового газа с целью исключения протекания вторичных реакций.

Другой тип двустадийного пиролиза отработанных шин легковых автомобилей был исследован в работах [23, 69–71] в присутствии промотированных цеолитов: сырье подвергается пиролизу в нижней зоне реактора при 500°C с образованием продуктов, которые переносятся продувочным газом в верхнюю каталитическую зону, температура которой не превышала 350°C (схема 7).

Исследование каталитических свойств кислотных цеолитов HMOR и Hβ и катализаторов 0.94 мас% Pt/HMOR и 1.01 мас% Pt/Hβ [23] в пиролизе отработанного сырья показало, что доля полярно-ароматических соединений, в основном серосодержащих ароматических, в жидком продукте снижается в ряду некаталитический процесс (11%) > HMOR (8.1%) > Hβ (5.8%) > 0.94 мас% Pt/HMOR (4.1%) > 1.01 мас% Pt/Hβ (3.9%). Большая активность Hβ по сравнению с HMOR связана с наличием более сильных кислотных центров, большей их плотностью, меньшим размером частиц и трехмерной структурой цеолита. Большой диаметр пор цеолита Hβ способствует диффузии более крупных молекул во внутренние поры, таким образом, большее число молекул (тиофен, бензотиофен, алкилированные производные) может быть расщеплено до более мелких соединений (H₂S, легкие газообразные углеводороды). Pt, нанесенная на кислотные цеолиты, показывает большую активность в обессеривании сырья при пиролизе, наибольшая активность наблюдается у 1.01 мас% Pt/Hβ, что связано с большей площадью поверхности катализатора, приводящей к повышению дисперсии металла и соответственно гидрогенизационной активности (схема 8).

Использование пористого носителя MCM-48 с трехмерной структурой и нанесенного 0.7 мас% Ru/MCM-480 при пиролизе шин легковых автомобилей в верхней зоне реактора при 350°C приводило к незначительному снижению количества серосодер-

Схема 7

Схема одноступенчатого двустадийного пиролиза [71]*

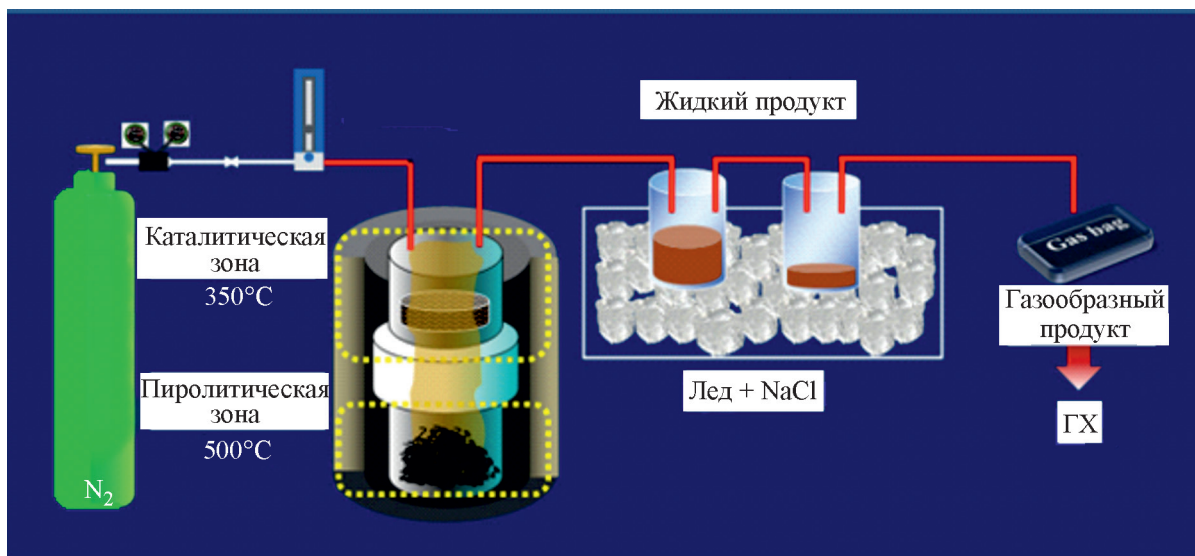
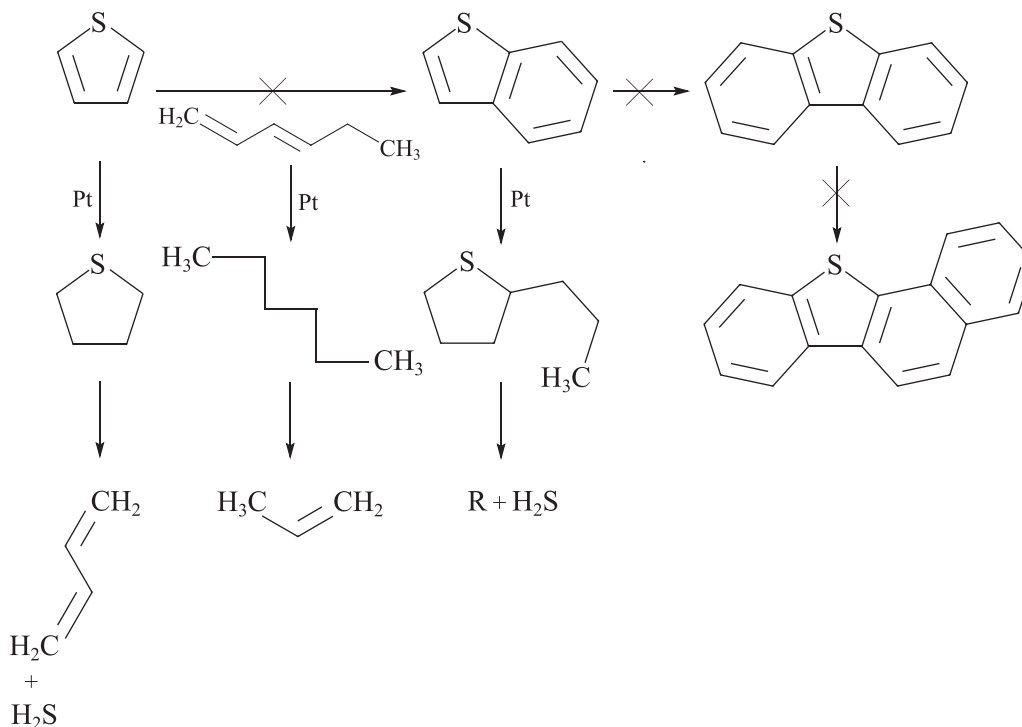


Схема 8

Примеры предотвращаемых и катализируемых реакций бифункциональным катализатором [23]



жащих соединений в масле пиролиза [69] по сравнению с результатами некаталитического пиролиза (табл. 10), что свидетельствует об умеренной крекирующей активности MCM-48 и низкой активности

Ru в разрыве связей C—S соединений в пиролизном масле.

Использование цеолитов, содержащих 5 мас% Fe [70], позволяет значительно снижать количество сераорганических соединений в жидком продукте пиролиза изношенных шин легковых автомобилей по сравнению с их количеством в маслах, получен-

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

ных в некаталитическом процессе и в присутствии цеолитов. Эффективность удаления серы в пиролизных маслах растет в ряду некаталитический пиролиз (1.17 мас%) < 5 мас% Fe/Hβ (0.99 мас%) < 5 мас% Fe/KL (0.92 мас%) < 5 мас% Fe/HMOR (0.91 мас%) < 5 мас% Fe/HZSM-5 (0.73 мас%). Наличие металлического железа в цеолитах способствует разрыву связей C—S, что приводит к уменьшению доли образования бензотиофена и дибензотиофена, тогда как Fe, промотированный на HZSM-5, может частично закупоривать поры цеолита HZSM-5, тем самым снижая активность по отношению к бензотиофену и дибензотиофену (рис. 8). Возможное увеличение количества бензотиазолов в процессе каталитического пиролиза отходов шин обуславливается тем, что находящиеся на поверхности бензотиофены частично подвергаются взаимодействию с азотсодержащими соединениями. Основная часть серы содержится в полукоксе (42–46%), в маслах ее количество варьируется в пределах 13–24%, а в газообразных продуктах — 25–36%, частично сера осаждается на поверхности катализаторов (до 13% в случае 5 мас% Fe/HZSM-5).

Авторы [71] в качестве катализатора пиролиза отработанных шин легковых автомобилей в двустадийном процессе использовали необработанный и обработанный 5 М HNO₃ древесный уголь для изучения его каталитических свойств в образовании серо- и азотсодержащих соединений в пиролизном масле и твердом остатке. Необработанный уголь демонстрирует эффективность в снижении содержания азота в масле с 0.4 в некаталитическом пиролизе до 0.38 мас% за счет большего образования газообразных азотсодержащих соединений, нитрилов (рис. 9). Обработанный азотной кислотой уголь, напротив, повышает долю азота в жидком продукте (0.54 мас%), поскольку преобразует азосоединения, изотиоциана-

ты и нитрилы в амины, диазабициклопептены и нитросоединения. По отношению к сераорганическим компонентам масла оба катализатора проявили высокую эффективность: доля серы снизилась с 1.27 в отсутствие добавок до 0.92–0.93 мас% (табл. 10). Различие поведения угольных добавок в пиролизе изношенных шин обусловлено их различными удельными площадями поверхности, размерами пор и общей кислотностью. Основная группа соединений серы в случае необработанного угля — бензотиазолы, тогда как группа обработанного угля — тиофены. Необработанный уголь в большей степени удаляет бензотиофены, в то время обработанный уголь снижает содержание бензотиазолов и изотиоцианата.

Пиролиз шин под воздействием микроволнового излучения. Микроволновой пиролиз изношенных шин привлекает внимание многих исследователей [72–77], поскольку отработанное сырье содержит значительное количество технического углерода (до 30 мас%) и оксидов металлов, способных быстро поглощать микроволновое излучение и преобразовывать его в тепло, тем самым ускоряя процесс нагревания и соответственно процесс разложения сырья по сравнению с обычным пиролизом. Микроволновое излучение вызывает равномерное изменение объемной температуры, приводящее к дипольному вращению молекулы, за счет чего внутри образцов уменьшается температурный градиент, препятствуя возникновению вторичных реакций, что является основным недостатком обычного пиролиза помимо энергозатрат.

Основная часть серы содержится в твердом остатке (полукоксе) [72], до 94% (2.96 мас%), поскольку взаимодействие оксидов металлов, содержащихся в отработанном сырье, с выделяющимся сероводородом приводит к образованию сульфидов, основным из которых является ZnS в виде кристаллических

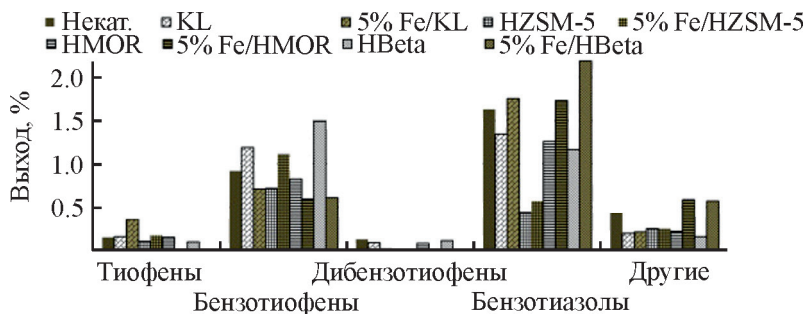


Рис. 8. Выход различных серосодержащих соединений в пиролизном масле, полученном при использовании исходных цеолитов и катализаторов, содержащих 5 мас% Fe [70].*

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

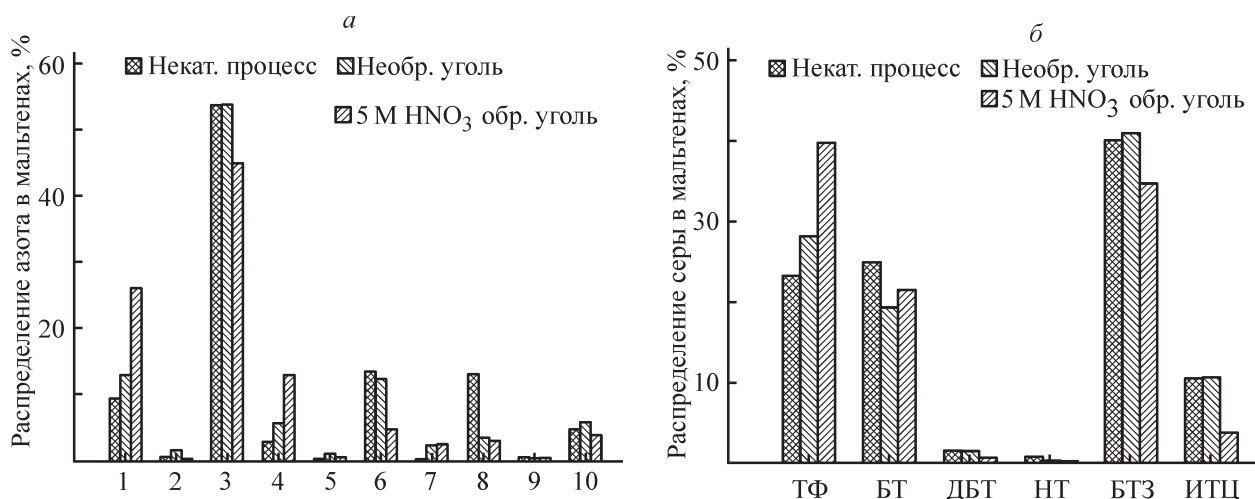


Рис. 9. Распределение азот- и серосодержащих соединений, полученных в результате пиролиза отработанных шин легковых автомобилей в присутствии необработанного и обработанного 5 М HNO₃ древесного угля [71].

Обозначения: амины (1), амиды (2), азосоединения (3), диазабициклопептены (4), индолы (5), изотиоцианаты (6), нитросоединения (7), нитрилы (8), пиридины (9) и хинолины (10) (рис. 10, а); серосодержащие — тиофены (ТФ), бензотиофены (БТ), дибензотиофены (ДБТ), нафтадиофены (НТ), бензотиазолы (БТЗ) и изотиоцианаты (ИТЦ).*

фаз сфалерита (β -ZnS) и вюрцита (α -ZnS) [74–76]. Большее содержание серы в полукоксе по сравнению с газообразным и жидким продуктами пиролиза при низкой мощности микроволнового излучения 270 Вт обусловлено, вероятно, низкой температурой процесса и соответственно меньшим разложением сырья (табл. 11) [72]. Повышение мощности до 450 Вт благодаря расщеплению большего количества связей C—S и S—S в вулканизированном каучуке приводило к увеличению доли серосодержащих компонентов в газовой (H₂S) и жидкой фазах. Объемная доля сероводорода при повышении мощности до 450 Вт увеличивается с 0.09 до 0.11 об%, что говорит о полном процессе пиролиза, и затем снижается до 0.07 об% при 720 Вт. Аналогичное распределение наблюдается и для азотсодержащих продуктов: основная часть азота, содержащегося в сырье, преобразуется в газообразные продукты (аммиак >50%) и в нитриды и азоторганические соединения в полукоксе (30–45%). В пиролизных маслах, полученных под воздействием микроволнового излучения, сера и азот существуют в основном в форме бензотиазола и диметилхинолина [72], тогда как в результате обычного пиролиза в маслах сера идентифицируется в виде меркаптанов, сульфида, алкилированных производных тиофена и бензотиофена, а азот — в виде алкилированного 2-(метилтио)-бензотиазола [37]. Содержание 1,2-бензотиазола и 2,4-диметилхинолина в маслах составля-

ло 0.65 и 1.06 мас%, 1.1 и 1.01 мас%, 0.63 и 0.87 мас% при 270, 450 и 720 Вт соответственно.

Влияние длительности микроволнового пиролиза отработанных шин легковых автомобилей на распределение серо- и азотсодержащих продуктов при мощности 450 Вт, оказавшейся оптимальной по результатам [72], изучалось в [73]. Исследование процесса пиролиза показало, что выделение сероводорода в результате разрыва связей протекает на ранней стадии процесса (0–10 мин), а образование гетероциклов, содержащих азот, в маслах происходит в течение всего пиролиза. Поскольку энергия разрыва связи S—S меньше (270 кДж·моль⁻¹), чем энергия разрыва связи C—S (310 кДж·моль⁻¹) и C—C (370 кДж·моль⁻¹), связь легче разорвать, таким образом часть серы легко удаляется перед деполимеризацией, образуя газообразный H₂S. Увеличение времени процесса приводило к росту суммарного содержания гетероциклов: доли 1,2-бензотиазола и 2,4-диметилхинолина составляли 1.21 и 0.4 мас% (10 мин), 1.03 и 0.49 мас% (20 мин) и 1.06 и 0.63 мас% (30 мин). Обратная зависимость содержания серы и азота от времени процесса наблюдалась в полукоксе (табл. 11): доля серы росла с повышением длительности пиролиза с 3.01 до 3.23 мас%, доля азота снижалась с 0.41 до 0.36 мас%.

Проведение микроволнового пиролиза изношенных шин легковых автомобилей в лабораторных масштабах (200–1500 г) в [74–76] при больших мощностях 1.5–6 кВт приводило к лучшим результатам, чем в работах [72–73] с меньшей массой сырья

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Таблица 10
Характеристики каталитического пиролиза отработанных шин легковых автомобилей

Содержание гетероатомов в сырье, мас.%		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомных (S, N) соединений в продуктах пиролиза, мас.%					Литературный источник
S	N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке	
0.92	0.78	Вакуумный пиролиз в статическом реакторе (автоклав)	100 г сырья, 3 г Na ₂ CO ₃ , скорость нагрева 20 град·мин ⁻¹ , 480°C	33.48 мг·м ⁻³			2.03	0.64	[59]
4.85	0.96	Статический реактор периодического действия с непрерывным механическим перемешиванием (150 об·мин ⁻¹)	10% CaCO ₃ , скорость нагрева 15 град·мин ⁻¹ , 450°C, 30 мин	н/д	1.42	0.38	1.89	0.39	[60]
2.47	н/д	Лабораторный автоклав	500°C, 1 ч 20 мин, N ₂ + 5 мас.% Ca(OH) ₂	н/д	1.39	н/д	н/д	н/д	[61]
2.2	0.6	Реактор периодического действия с неподвижным слоем	10 г сырья, скорость нагрева 20 град·мин ⁻¹ до 407.3°C, 133 мл·мин ⁻¹ Ag, 30 мин + 5 мас.% MgCl ₂	н/д	0.84	н/д	н/д	н/д	[62]
2.05	0.17	Реактор с неподвижным слоем	475°C, 11.5 мас.% MgCl ₂ , 250 мл·мин ⁻¹ Ag, 80 мин	н/д	0.78	—	н/д	н/д	[63]
1.5	0.5	Реактор периодического действия с неподвижным слоем	10 г сырья, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 100 мл·мин ⁻¹ N ₂ , 1 ч + 5–25 мас.% перлита	н/д	0.58	—	н/д	н/д	[64]
			10 г сырья, 30 мл·мин ⁻¹ N ₂ , 5 град·мин ⁻¹ до 120°C, 1 ч, 10 град·мин ⁻¹ до 430°C + 0.005 г ZSM-5	н/д	0.38	—	н/д	н/д	
				н/д	1.37	0.39	н/д	н/д	
				н/д	1.46	0.36	н/д	н/д	
				н/д	0.8	0.5	н/д	н/д	
				н/д	1	0.6	н/д	н/д	

Таблица 10 (продолжение)

Содержание гетероатомов в сырье, мас.%		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомных (S, N) соединений в продуктах пиролиза, мас.%						Литературный источник
S	N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке		
1.33	0.79	Статический реактор периодического действия с непрерывным перемешиванием	150 г сырья, скорость нагрева 15 град·мин ⁻¹ , 500°C, 30 мин, 400 мл·мин ⁻¹ H ₂ + 1.5 г ZSM-5 + 1.5 г USY + 1.5 г Hβ + 1.5 г SAPO-11 + 1.5 г ZSM-22	н/д	0.602	0.83	н/д	н/д	н/д	[65]
2.6	0.4	Двустадийный пиролизер (Оже-реактор и реактор с подвижным слоем)	1. 400 г сырья, скорость подачи 5 г·мин ⁻¹ , 340°C, 3–5 мин; 2. 520°C, 25–30 мл·мин ⁻¹ , пещок, 80 мин, продуктовый газ + натуральный доломит + кальцинированный доломит + натуральный оливин + кальцинированный оливин	н/д	0.7	н/д	2.98	н/д	н/д	[66]
2.6	0.4	Непрерывный двухступенчатый пиролиз [шнековый (340°C) и реактор с псевдоожиженным слоем (510°C)]. 80 мин на цикл	1. 400 г сырья, скорость подачи 5 г·мин ⁻¹ , 340°C, 3–5 мин 2. 520°C, 25–30 мл·мин ⁻¹ , 80 мин, продуктовый газ + CaO + Fe, продуктовый газ + FeO, продуктовый газ + кальцинированный оливин, продуктовый газ + FeO, N ₂	н/д	0.46	н/д	2.46	н/д	н/д	[67]
				н/д	0.54	н/д	3.2	н/д	н/д	
				н/д	0.45	н/д	2.34	н/д	н/д	
				н/д	0.62	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.44	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.42	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.43	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.39	н/д	н/д	н/д	н/д	

Таблица 10 (продолжение)

Содержание гетероатомов в сырье, мас%	Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомных (S, N) соединений в продуктах пиролиза, мас%						Литературный источник
			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке		
1.7	Двустадийный пиролиз — нижняя зона пиролиза (500°C), верхняя — каталитическая (350°C)	10 г сырья, N ₂ 10 г сырья, 2.5 г МСМ-48, N ₂ 10 г сырья, 2.5 г 0.7% Ru/МСМ-48, N ₂ Зона пиролиза — 30 г шины, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Кат. зона — 7.5 г угля + + 5% Fe/HZSM-5, 350°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 302 мл·мин ⁻¹ N ₂ + 5% Fe/HMOR-5 + 5% Fe/KL-5 + 5% Fe/Hβ-5	н/д н/д н/д н/д	0.73 0.69 0.69 0.73	н/д н/д н/д н/д	н/д н/д н/д н/д	н/д н/д н/д н/д	[69]	
2.07	Двустадийный пиролиз — нижняя зона пиролиза (500°C), верхняя — каталитическая (350°C)	Зона пиролиза — 30 г шины, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Кат. зона — 7.5 г угля + + 5% Fe/HZSM-5, 350°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 302 мл·мин ⁻¹ N ₂ + 5% Fe/HMOR-5 + 5% Fe/KL-5 + 5% Fe/Hβ-5	н/д	0.73	н/д	н/д	н/д	[70]	
2.05	Двустадийный пиролиз — нижняя зона пиролиза (500°C), верхняя — каталитическая (350°C)	Зона пиролиза — 30 г шины, скорость нагрева 500°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Кат. зона — 7.5 г угля, 350°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Необработанный уголь из шин Уголь из шин, обработанный 5 M HNO ₃	н/д н/д н/д н/д	0.91 0.92 0.99 1.27	н/д н/д н/д 0.4	н/д н/д н/д н/д	н/д н/д н/д н/д	[71]	
			н/д	0.93	0.38	2.46	0.49		
			н/д	0.92	0.54	1.52	0.8		

Примечание. н/д — нет данных.

Таблица 11

Распределение серы в продуктах быстрого пиролиза под воздействием микроволнового излучения

Сырье	Содержание гетероатомов в сырье, мас%		Условия пиролиза	Содержание гетероатомов (S, N) в продуктах пиролиза, мас%					Литературный источник
	S	N		S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке	
Шины легковых автомобилей	1.53	0.51	30 г сырья, 270 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.09 (1.26*)	— (4.33*)	н/д	2.96 (94.41*)	0.45 (43.06*)	[72]
			30 г сырья, 450 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.11 (1.46*)	— (15.91*)	н/д	2.94 (82.63*)	0.36 (30.35*)	
			30 г сырья, 720 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.07 (1.22*)	— (14.9*)	н/д	3.13 (83.88*)	0.4 (32.16*)	
			30 г сырья, 450 Вт, 10 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.01**	0.41**	[73]
			30 г сырья, 450 Вт, 20 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.16**	0.36**	
			30 г сырья, 450 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.13***	0.45***	
Шины легковых автомобилей	1.8	0.23	208.8 г сырья, 6 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.7	0.23	2.3	0.15	[74–76]
			212.8 г сырья, 4.8 кВт, 446°C, N ₂	н/д	1	0.29	1.8	0	
			233.3 г сырья, 3 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.9	0.66	2	0.48	
			252.1 г сырья, 1.5 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.8	0.02	1.3	0.33	
			1501.1 г сырья, 3 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.8	0.39	1.6	0.42	
			502.8 г сырья, 3 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.8	0.15	1.5	0.78	
Шины грузовых автомобилей	2.13	0.63	10 г сырья, 500°C, 400 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.31	0.23	3.35	0.68	[77]
			10 г сырья, 500°C, 480 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.31	0.3	3.47	0.54	
			10 г сырья, 500°C, 560 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.16	0.33	3.74	0.53	
			10 г сырья, 500°C, 640 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.12	0.35	3.81	0.31	
			10 г сырья, 500°C, 720 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.18	0.37	3.39	0.35	
			10 г сырья, 500°C, 800 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.22	0.38	3.96	0.27	

Примечание. н/д – нет данных.

* Массовое распределение серы в продуктах пиролиза.

** Центральная часть реактора.

*** Периферийная часть.

и меньшими мощностями. Повышение мощности микроволнового излучения с 1500 до 6000 Вт, т. е. удельной мощности на 1 г ($2\text{--}30 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$), приводило к незначительному снижению доли органической серы в маслах, пик которой (1 мас%) наблюдался в результате пиролиза при 4500 Вт, с 0.8 до 0.7 мас% и росту доли серы в полукоксе с 1.6 до 2.3 мас%. Большая мощность излучения способствует более быстрому нагреву сырья до необходимой температуры и соответственно ускорению процесса его разложения с образованием сульфидов в полукоксе, что объясняет увеличение концентрации серы в нем.

Исследование влияния массы сырья при микроволновом пиролизе и удельной мощности ($2\text{--}15 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$) на образование серосодержащих соединений в продуктах пиролиза не выявило четкой зависимости содержания серы в масле и полукоксе от удельной мощности, но лучшие результаты были достигнуты при мощности 3000 Вт в пиролизе сырья массой 500 г: доля серы в масле составила 0.8 мас%, а в полукоксе — 1.5 мас%.

В результате микроволнового пиролиза шин грузовых автомобилей [77], содержание серы и азота в которых больше, чем в шинах легковых автомобилей, в зависимости от удельной мощности микроволнового излучения на 1 г сырья ($4\text{--}8 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$) доля серы в масле и полукоксе варьировалась в пределах 1.12–1.31 и 3.35–3.96 мас%, что превышает аналогичные значения в продуктах пиролиза шин легковых автомобилей [72–76]. В отличие от обычного пиролиза шин грузовых автомобилей, в результате которого объемная доля сероводорода в газообразных продуктах достигала 4 об%, при микроволновом пиролизе сероводород в газовой фазе не обнаруживался.

Закключение

Повышение температуры пиролиза, а также скорости нагрева сырья в пиролитической установке при быстром пиролизе приводит к увеличению содержания серосодержащих соединений в жидком продукте. Среди используемых реакторов при медленном пиролизе лучшие результаты достигаются при применении реактора с псевдооживленным слоем — 0.54 мас% серосодержащих соединений, тогда как при двустадийной переработке со шнековым реактором и реактором с псевдооживленным слоем — 0.55 мас% в пиролизном масле. Основными образующимися соединениями в жидком продукте пиролиза являются тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, а также бензотиазол, использующийся в качестве добавки при вулканизации каучуков, и замещенные хинолины.

Каталитический пиролиз изношенных шин грузовых и легковых автомобилей позволяет получать пиролизные масла с меньшим содержанием серы и азота, до 0.34–0.5 мас%. Среди используемых катализаторов наилучшие результаты достигались при пиролизе отработанных шин в присутствии Fe, FeO, MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и различных цеолитов.

При пиролизе отработанного сырья в плазменном реакторе, температура процесса в котором превышает 1000°C , в присутствии добавок доломита и водяного пара доля сероводорода в газовой фазе не превышала 0.52 мас%, тогда как основная масса сернистых соединений была обнаружена в твердом остатке. Высокие температуры процесса не позволяют получать жидкий продукт при пиролизе отработанных шин.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. У Е. М. Захарян конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Захарян Елена Михайловна, к.х.н., м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, директор ИНХС РАН, профессор химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Shulman V. L.* Chapter 21-Tyre Recycling // *Waste A Handbook for Management*. 2011. P. 297–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10021-X>
- [2] *Shulman V. L.* Chapter 26-Tyre Recycling // *Waste A Handbook for Management*. 2011. P. 489–515. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815060-3.00026-8>
- [3] *Islam M. R., Tushar M. S. H. K., Haniu H.* Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 82. N 1. P. 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005>
- [4] *Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J. V., Castaño P.* Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of

- scrap tires // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 56. P. 745–759.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>
- [5] *Czajczynska D., Krzyzynska R., Jouhara H., Spences N.* Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review // *Energy*. 2017. V. 134. P. 1121–1131.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05/042>
- [6] *Liu L., Cai G., Zhang J., Liu X., Liu K.* Evaluation of engineering properties and environmental effect of recycled waste tire-sand/soil in geotechnical engineering: A compressive review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2020. V. 126. P. 109831.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109831>
- [7] *Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Максимов А. Л.* Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1219–1263.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820090017>
[*Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Maksimov A. L.* Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // *Russ. J. Chem.* 2020. V. 93. P. 1271–1313.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>].
- [8] *Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Джабаров Э. Г., Максимов А. Л.* Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 10. С. 1370–1417.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820100011>
[*Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Dzhabarov E. G., Maksimov A. L.* Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 2 // *Russ. J. Chem.* 2020. V. 93. P. 1445–1490.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220100018>].
- [9] *Sathiskumar C., Karthikeyan S.* Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products — A review // *Sustain. Mat. Technol.* 2019. V. 22. e00125.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>
- [10] *Zhang G., Chen F., Zhang Y., Zhao L., Chen J., Cao L., Gao J., Xu Ch.* Properties and utilization of waste tire pyrolysis oil: A mini review // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 211. ID 106582.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106582>
- [11] *Martínez J. D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M. V., Mastral A. M.* Waste tyre pyrolysis — A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 23. P. 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
- [12] *Antoniou N., Zabaniotou A.* Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 20. P. 539–558.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005>
- [13] *Mikulski M., Ambrosewicz-Walacik M., Hunicz J., Nitkiewicz S.* Combustion engine applications of waste tyre pyrolytic oil // *Progr. Energy Combusti. Sci.* 2021. V. 85. ID 100915.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100915>
- [14] *Li D., Lei Sh., Lin F., Zhong L., Ma W., Chen G.* Study of scrap tires pyrolysis – Products distribution and mechanism // *Energy*. 2020. V. 213. ID 119038.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119038>
- [15] *Williams P. T.* Pyrolysis of waste tyres: A review // *Waste Manage.* 2013. V. 33. N 8. P. 1714–1728.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
- [16] *Quek A., Balasubramanian R.* Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals — A review // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 101. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
- [17] *Xu J., Yu J., Xu J., Sun Ch., He W., Huang J., Li G.* High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 742. ID 140235.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140235>
- [18] *Kumaravel S.T., Murugesan A., Kumaravel A.* Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines — A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 60. P. 1678–1685.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.035>
- [19] *Choi G.-G., Jung S.-H., Oh S.-J., Kim J.-S.* Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 123. P. 57–64.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007>
- [20] *Gnanaraj J. S., Lee R. J., Levine A. M., Wistron J. L., Wistrom S. L., Li Y., Akato K., Naskar A. K., Paranthaman M. P.* Sustainable waste tire derived carbon material as a potential anode for lithium-ion batteries // *Sustainability*. 2018. V. 10. N 8. P. 2840.
<https://doi.org/10.3390/su10082840>
- [21] *Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C. E., Görgens J. F.* A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
- [22] *Pan Y., Yang D., Sun K., Wang X., Zhou Y., Huang Q.* Pyrolytic transformation behavior of hydrocarbons and heteroatom compounds of scrap tire volatiles // *Fuel*. 2020. V. 276. ID 118095.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118095>
- [23] *Düng N. A., Wongkasemjit S., Jitkarnka S.* Effects of pyrolysis temperature and Pt-loaded catalysts on polar-aromatic content in tire-derived oil // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. V. 91. N 1–2. P. 300–307.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.038>
- [24] *Cheng Z., Li M., Li J., Lin F., Ma W., Yan B., Chen G.* Transformation of nitrogen, sulfur and chlorine during waste tire pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. V. 153. ID 104987.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104987>
- [25] *Raj R. E., Kennedy Z. R., Pillai B. C.* Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed

- reactor // *Energy Convers. Manage.* 2013. V. 67. P. 145–151.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.012>
- [26] *Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Mkhize N. M., Danon B., Van der Gryp P., Görgens J. F., Bilbao J., Olazar M.* Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor // *Energy*. 2017. V. 128. P. 463–474.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
- [27] *Lopez G., Alvarez J., Amutio M., Mkhize N. M., Danon B., Van der Gryp P., Görgens J. F., Bilbao J., Olazar M.* Waste truck-tire processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Energy Convers. Manage.* 2017. V. 142. P. 523–532.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051>
- [28] *Hu H., Fang Y., Liu H., Luo G., Liu W., Li A., Yao H.* The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires // *Chemosphere*. 2014. V. 97. P. 102–107.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.037>
- [29] *Banar M., Akyildiz V., Özkan A., Çokaygil Z., Onay O.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) // *Energy Convers. Manage.* 2012. V. 62. P. 22–30.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.019>
- [30] *Acevedo B., Barriocanal C., Alvarez R.* Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven // *Fuel*. 2013. V. 113. P. 817–825.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.077>
- [31] *Cunliffe A. M., Williams P. T.* Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1998. V. 44. N 2. P. 131–152.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5)
- [32] *Berrueco C., Esperanza E., Mastral F. J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P.* Pyrolysis of waste tires in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. V. 74. N 1–2. P. 245–253.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007>
- [33] *Wang W.-Ch., Bai Ch.-J., Lin Ch.-T., Prakash S.* Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 93. P. 330–338.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.056>
- [34] *Tan V., De Girolamo A., Hosseini T., Alhesan J. A., Zhou Q. Q., Zhang L.* Secondary reactions of volatiles upon the influences of particle temperature discrepancy and gas environment during the pyrolysis of scrap tyre chips // *Fuel*. 2020. V. 259. ID 116291.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116291>
- [35] *Tan V., De Girolamo A., Hosseini T., Alhesan J. A., Zhang L.* Scrap tyre pyrolysis: Modified chemical percolation devolatilization (M-CPD) to describe the influence of pyrolysis conditions on product yields // *Waste Manage.* 2018. V. 76. P. 516–527.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.013>
- [36] *Al-Salem S. M.* Valorisation of end of life tyres (ELTs) in a newly developed pyrolysis fixed-bed batch process // *Process Saf. Environ. Protect.* 2020. V. 138. P. 167–175.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.020>
- [37] *López F. A., Centeno T. A., Alguacil F. J., Lobato B., Urien A.* The GRAUTHERMIC-Tyres process for the recycling of granulated scrap tyres // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 103. P. 207–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.007>
- [38] *Díez C., Sánchez M. E., Haxaire P., Martínez O., Morán A.* Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor) // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. V. 74. N 1–2. P. 254–258.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.024>
- [39] *Kaminsky W., Mennerich C., Zhang Z.* Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2009. V. 85. N 1–2. P. 334–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012>
- [40] *Choi G.-G., Oh S.-G., Kim J.-S.* Non-catalytic pyrolysis of scrap tires using a newly developed two-stage pyrolyzer for the production of a pyrolysis oil with a low sulfur content // *Appl. Energy*. 2016. V. 170. P. 140–147.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.119>
- [41] *Mastral A. M., Murillo R., Callen M. S., Garcia T.* Optimization of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels // *Res. Conserv. Recycl.* 2000. V. 29. N 4. P. 263–272.
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00051-3)
- [42] *Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Navarro M. V., García T., Mastral A. M.* Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor // *Waste Manage.* 2010. V. 30. N 7. P. 1220–1224.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>
- [43] *López G., Olazar M., Aguado R., Bilbao J.* Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor // *Fuel*. 2010. V. 89. N 8. P. 1946–1952.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.029>
- [44] *Fernández A. M., Barriocanal C., Alvarez R.* Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 203–204. P. 236–243.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.014>
- [45] *Tian X., Zhuang Q., Han Sh., Li Sh., Liu H., Li L., Zhang J., Wang Ch., Bian H.* A novel approach of reapplication of carbon black recovered from waste tyre pyrolysis to rubber composites // *J. Clean. Product.* 2021. V. 280. N 2. ID 124460.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124460>
- [46] *Galvagno S., Casu S., Casabianca T., Calabrese A., Cornacchia G.* Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: Preliminary experimental results // *Waste Manage.* 2002. V. 22. N 8. P. 917–923.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00083-1)

- [47] Mohan A., Dutta S., Madav V. Characterization and upgradation of crude tire pyrolysis oil (CTPO) obtained from a rotating autoclave reactor // *Fuel*. 2019. V. 250. P. 339–351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.139>
- [48] Martínez J.D., Murillo R., García T., Veses A. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 261. P. 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.077>
- [49] Frigo S., Seggiani M., Puccini M., Vitolo S. Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine // *Fuel*. 2014. V. 116. P. 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044>
- [50] Roy Ch., Labrecque B., Caumia B. Recycling of scrap tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis // *Res. Conserv. Recycl.* 1990. V. 4. N 3. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(90\)90002-L](https://doi.org/10.1016/0921-3449(90)90002-L)
- [51] Zhu X., Yang Sh., Wang L., Liu Yu., Qian F., Yao W., Zhang Sh., Chen J. Tracking the conversion of nitrogen during pyrolysis of antibiotic mycelial fermentation residues using XPS and TG-FTIR-MS technology // *Environ. Pollution*. 2016. V. 211. P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.032>
- [52] Czajczyńska D., Czajka K., Krzyżyńska R., Jouhara H. Waste tyre pyrolysis — Impact of the process and its products on the environment // *Therm. Sci. Eng. Progress*. 2020. V. 20. ID 100690. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100690>
- [53] Wang H., Hu H., Yang Yu., Liu H., Tang H., Xu S., Li A., Yao H. Effect of high heating rates on products distribution and sulfur transformation during the pyrolysis of waste tires // *Waste Manage.* 2020. V. 118. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.015>
- [54] Zhang Y., Wang M., Qin Zh., Yang Y., Fu Ch., Feng L., Chang L. Effect of the interactions between volatiles and char on sulfur transformation during brown coal upgrade by pyrolysis // *Fuel*. 2013. V. 103. P. 915–922. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.061>
- [55] Huang H., Tang L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor // *Energy Convers. Manage.* 2009. V. 50. I. 3. P. 611–617. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.10.023>
- [56] Chang J. S., Gu B. W., Looy P. C., Chu F. Y., Simpson C. J. Thermal plasma pyrolysis of used old tires for production of syngas // *J. Environ. Sci. Health. Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic.* 1995. V. 31. N 7. P. 1781–1799. <https://doi.org/10.1080/10934529609376456>
- [57] Huang H., Tang L., Wu C. Z. Characterization of gaseous and solid product from thermal plasma pyrolysis of waste rubber // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. N 19. P. 4463–4467. <https://doi.org/doi:10.1021/es034193c>
- [58] Huang H., Tang L. An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. V. 72. N 1. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.02.001>
- [59] Zhang X., Wang T., Ma L., Chang J. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives // *Waste Manage.* 2008. V. 28. N 11. P. 2301–2310. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>
- [60] Ayanoglu A., Yumrutaş R. Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis // *Energy*. 2016. V. 103. P. 456–468. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.155>
- [61] İlkılıç C., Aydın H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. N 5. P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
- [62] Ahoor A.H., Zandi-Atashbar N. Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model // *Energy Convers. Manage.* 2014. V. 87. P. 653–669. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.033>
- [63] Kar Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite // *Waste Manage.* 2011. V. 31. N 8. P. 1772–1782. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.005>
- [64] Qu W., Zhou Q., Wang Y.-Zh., Zhang J., Lan W.-W., Wu Y.-H., Yang J.-W., Wang D.-Xh. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. N 10. P. 2389–2395. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2006.03.014>
- [65] Li W., Huang Ch., Li D., Huo P., Wang M., Han L., Chen G., Li H., Li X., Wang J., Wang M. Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires // *Chin. J. Catal.* 2016. V. 37. N 4. P. 526–532. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60998-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60998-6)
- [66] Choi G.-G., Oh S.-J., Kim J.-S. Scrap tire pyrolysis using a new type two-stage pyrolyzer: Effects of dolomite and olivine on producing a low-sulfur pyrolysis oil // *Energy*. 2016. V. 114. P. 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.020>
- [67] Choi G.-G., Oh S.-J., Kim J.-S. Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization // *Energy*. 2017. V. 141. P. 2234–2241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.015>
- [68] Lindren E. R., Pershing D. W., Kirchgessner D. A., Drehmel D. C. Fuel rich sulfur capture in a combustion environment // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 1427–1433. <https://doi.org/10.1021/es00031a022>
- [69] Witpathomwong Ch., Longloilert R., Wongkasemjit S., Jitkarnka S. Improving light olefins and light oil production using Ru/MCM-48 in catalytic pyrolysis of waste tire // *Energy Proced.* 2011. V. 9. P. 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.026>
- [70] Muenpol S., Jitkarnka S. Effects of Fe supported on zeolites on structures of hydrocarbon compounds and

- petrochemicals in waste tire-derived pyrolysis oils // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 117. P. 147–156.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.003>
- [71] *Seng-eiad S., Jitkarnka S.* Untreated and HNO₃-treated pyrolysis char as catalysts for pyrolysis of waste tire: In-depth analysis of tire-derived products and char characterization // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 122. P. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.004>
- [72] *Song Zh., Yang Y., Sun J., Zhao X., Wang W., Mao Y., Ma Ch.* Effect of power level on the microwave pyrolysis of tire powder // *Energy.* 2017. V. 127. P. 571–580.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.150>
- [73] *Song Zh., Yang Y., Zhao X., Sun J., Wang W., Mao Y., Ma Ch.* Microwave pyrolysis of tire powders: Evolution of yields and composition of products // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2017. V. 123. P. 152–159.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.012>
- [74] *Undri A., Meini S., Rosi L., Frediani M., Frediani P.* Microwave pyrolysis of polymeric materials: waste tires treatment and characterization of the value-added products // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 103. P. 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.011>
- [75] *Undri A., Sacchi B., Cantisani E., Toccafondi N., Rosi L., Frediani M., Frediani P.* Carbon from microwave assisted pyrolysis of waste tires // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 104. P. 396–404.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.006>
- [76] *Undri A., Rosi L., Frediani L., Frediani P.* Upgraded fuel from microwave assisted pyrolysis of waste tire // *Fuel.* 2014. V. 115. P. 600–608.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.058>
- [77] *Wang B., Zheng H., Zeng D., Fu Y., Qiu Y., Xiao R.* Microwave fast pyrolysis of waste tires: Effect of microwave power on product composition and quality // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. V. 155. ID 104979.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104979>
-