



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 190 752**

② Número de solicitud: 200102829

⑤ Int. Cl.7: **C10G 1/10**

B01J 37/03

B01J 23/16

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **19.12.2001**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2003**

Fecha de la concesión: **26.09.2005**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.10.2005**

⑥ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.10.2005

⑦ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑧ Inventor/es: **Mastral Lamarca, Ana y
Murillo Villuendas, Ramón**

⑨ Agente: **Represa Sánchez, Domingo**

⑩ Título: **Catalizador para la mejora de aceites sintéticos generados a partir de material polímero de desecho.**

⑪ Resumen:

Catalizador para la mejora de aceites sintéticos generados a partir de material polímero de desecho.

Un catalizador para la mejora de aceites sintéticos de procesado de materiales poliméricos de desecho, especialmente neumáticos de desecho, que contiene Mo como especie metálica principal soportado sobre un material poroso, preferentemente el negro de carbón residual de la obtención de los aceites sintéticos a partir de neumático, y de un tamaño preferido de partícula de 0,05-0,015 mm. El precursor del catalizador, se obtiene a temperatura ambiente depositando la sal precursora sobre el negro de carbón, por agitación de la suspensión de negro de carbón en la disolución acuosa de la sal metálica, que precipita sobre el negro de carbón al borbotear el agente precipitante a través de la disolución. Por filtrado, el material sólido resultante constituye la sal precursora del catalizador que se transforma durante el proceso térmico de mejora de los aceites en la especie catalítica activa.

ES 2 190 752 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Catalizador para la mejora de aceites sintéticos generados a partir de material polímero de desecho.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La invención se relaciona con la mejora de los aceites obtenidos por reprocesado de materiales no biodegradables y, en particular, con el reprocesado de material que contiene caucho. Más concretamente, la invención se relaciona con la mejora de aceites de caucho, especialmente de neumático de desecho, mediante un tratamiento térmico catalítico.

Descripción de la técnica anterior

En los últimos años, las normativas ambientales han sido cada vez más restrictivas con respecto al desecho y procesado de los materiales de desecho no biodegradables. Las normativas han llevado a un creciente interés en el reprocesado y reciclado de materiales de desecho, tales como plásticos, papel, caucho y otros materiales combustibles, para obtener nuevos materiales y productos reutilizables y valiosos, en lugar de quemar simplemente dichos materiales de desecho como se ha venido haciendo durante muchas décadas.

Los materiales de desecho que contienen caucho y especialmente, los neumáticos, se producen en enormes cantidades y, una gran, si no mayor, porción de los mismos está siendo actualmente simplemente esparcida o quemada, por lo que se producen daños ambientales y no hay recuperación de sus componentes potencialmente valiosos para lograr un desarrollo sostenible.

Una forma de reprocesar plásticos, papel, caucho y otros materiales substancialmente combustibles que tiene cada vez más interés se relaciona con su transformación en aceites.

Actualmente se dispone de varios sistemas para procesar materiales de desecho. Así, Huggins y col., *Energy and Fuels*, vol. 8, página 1228 (1994) han descrito un método según el cual se procesa el plástico de desecho de botellas de zumo, botellas de leche y otros materiales similares por licuefacción, mediante lo cual se obtienen aceites. En Mastral y col., *Fuel Processing Technology* vol 60, pág. 230 (1999) se describen métodos similares a los que se utilizaban en licuefacción de carbón para obtener aceites sintéticos del procesado de neumáticos.

Otro método, mediante el cual se procesan carbón y/o caucho obteniendo rendimientos aceptables de aceites sintéticos, ha sido descrito por A.M. Mastral y col., *Energy and Fuels*, vol. 14, pág. 739 (2000) describiéndose la influencia de las variables del proceso en la naturaleza de aceites sintéticos de neumático.

Los métodos según los cuales se someten los materiales de desecho a pirólisis han sido descritos por Williams y col., *Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers*, Parte C, 55, 207 (1993) en relación a los aspectos económicos de someter los neumáticos de desecho a pirólisis, y por Font y col., *Energy and Fuels*, Vol. 8, página 1238 (1994) en relación a la pirólisis de plásticos en atmósfera inerte.

Los conocidos métodos anteriormente aquí ci-

tados para procesar materiales de caucho de desecho y, especialmente, neumáticos de desecho, no han resultado completamente satisfactorios ya que requieren alimentaciones de energía relativamente altas y los aceites obtenidos no resultan tener el contenido en fracciones idóneas en petroquímica.

Descripción de la invención

Es un objeto de la presente invención resolver los inconvenientes de los aceites del procesado de neumáticos de desecho y otros materiales de desecho de caucho, facilitando un precursor catalítico que no sólo de aceite sintéticos mejorados, sino también unos contenidos en fracciones comerciales que pueden ser usados como combustible en algunas combustiones.

Es otro objeto de la invención facilitar un precursor catalítico que puede obtenerse de una forma simple sin inversiones excesivas en instalaciones.

Es otro objeto de la invención el utilizar un residuo del proceso de obtención de los aceites sintéticos del caucho del neumático, negro de carbón, como soporte del catalizador.

Es aún otro objeto de la invención facilitar un nuevo tipo de catalizador que no sea caro, que sea de fácil adquisición y que sea substancialmente inocuo desde un punto de vista ambiental, que sea capaz de reducir de manera efectiva el sulfuro de hidrógeno en los gases formados durante la reacción.

Se consiguen los objetos antes mencionados mediante un método para producir aceites sintéticos mejorados por mejora catalizada de los aceites sintéticos de procesado de materiales de caucho de desecho, especialmente neumáticos de desecho, en presencia del precursor catalítico dispersado sobre negro de carbón objeto de la invención.

Concretamente, la presente invención reduce los efectos nocivos sobre el ambiente, la que permite la recuperación de un residuo como soporte catalítico.

El catalizador consiste en disolver la sal metálica, con un porcentaje entre 0.5% y 5% en contenido en la especie metálica, preferiblemente entre el 0.5 y el 4%, y, aún más preferiblemente entre el 0.5% y el 2%, en agua y agitando añadir el negro de carbón, con un tamaño preferido de partícula de 0.5-0.3, preferiblemente de 0,05-0.3, y aún mas preferiblemente de 0.45-0,015 mm, sobre la disolución acuosa de la sal metálica para, manteniendo la suspensión con fuerte agitación, precipitar al borboteo el agente precipitante a través de la suspensión, y dispersar la oxitiosal sobre el negro de carbón que actúa de soporte catalítico.

El precursor catalítico se obtiene a temperaturas entre 5 y 50°C, preferiblemente entre 15 y 35°C y en tiempos que oscilan entre 10 min. y 2 horas, mas aún entre 10 min. y 60 min.

Se filtra la solución y se seca a vacío el precursor obtenido en forma de sólido soportado sobre el negro de carbón.

Se obtiene así un precursor catalítico que se transforma en la especie catalíticamente activa que mejora la calidad de los aceites sintéticos cuando ambos se procesan en un reactor a una temperatura de entre 300°C y 500°C, preferible-

mente entre 350 y 450°C y, aún más preferiblemente, entre 375 y 450°C, durante 3-180 minutos, preferiblemente durante 10-40 minutos y, aún más preferiblemente, durante 10-30 minutos, a una presión hidrogenante de entre la presión atmosférica y 10 MPa, preferiblemente de entre 5 y 10 MPa. La presión puede estar también comprendida entre 5 y 7.5 Mpa de hidrógeno.

Durante la etapa de procesado, se generan gases que contienen CO y CO₂ e hidrocarburos C₁-C₄. Los gases tienen una energía calorífica media y se pueden circular a un medio convencional intercambiador de calor para proporcionar calor a la reacción de procesado de caucho. Más aún, se puede quemar una porción de estos gases como combustible para proporcionar calor a la reacción.

El precursor catalítico contribuye a la reducción de las emisiones de H₂S, ya que fija el azufre como sulfuro alargando el periodo activo del catalizador.

Los materiales que contienen Mo y que son adecuados como catalizadores en el método de la invención son cualquier material que contenga Mo y que lo contenga en un estado de oxidación que sea soluble en agua.

El catalizador de Mo puede contener Mo en diferentes estados de oxidación como precursor catalítico. El precursor de Mo se transforma en sulfuro de Mo, mediante lo cual se reducen los contenidos de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en los gases generados por la reacción, ya que, debido a la temperatura y a la presión parcial de H₂S, existe una reducción del estado oxidado al estado de sulfuro.

Los aceites mejorados obtenidos por mejora catalizada de los aceites sintéticos están mayoritariamente compuestos por hidrocarburos saturados al son útiles como combustibles y/o productos químicos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtener aceites sintéticos mejorados, y otras fracciones comerciales que pueden ser usadas como combustible, generados a partir de materiales de caucho de desecho, especialmente neumático, en presencia de un precursor catalítico, dispersado sobre negro de carbón, y **caracterizado** porque el método está basado en los siguientes pasos:

- i) obtención del precursor catalítico y transformación en su especie catalíticamente activa durante el proceso.
- ii) Mezcla de la especie catalíticamente activa con los aceites sintéticos a mejorar.
- iii) Procesado de la mezcla en un reactor que se realiza a temperatura, tiempo y presiones adecuadas teniendo en cuenta que los gases generados en esta etapa contienen CO y CO₂ e hidrocarburos C₁-C₄, y poseen una energía calorífica media que pueden aprovecharse quemando parte de los gases como combustible para proporcionar calor a la reacción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** además porque la obtención del precursor catalítico está basada en los siguientes pasos:

- i) Disolución de una sal metálica de Mo soluble en agua a la que se añade el negro de carbón manteniendo fuerte agitación.
- ii) Precipitación en forma de oxitiosal de Mo y dispersión de la misma sobre el negro de carbón y que actúa como soporte catalítico.
- iii) Filtrado de la solución y secado a vacío y a

temperatura ambiente.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque se realiza a temperatura de entre 300 y 500°C, preferiblemente entre 350 y 450°C y, aún más preferiblemente entre 375 y 450°C.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 3 **caracterizado** porque se lleva a cabo a una presión adecuada comprendida entre la presión atmosférica y 10 MPa, y preferiblemente entre 5 y 10 MPa.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 4 **caracterizado** porque el tiempo adecuado del proceso está comprendido entre 3-180 minutos, preferiblemente entre 10-40 minutos y, aún más preferiblemente durante 10-30 minutos.

6. Precursor catalítico obtenido según la reivindicación 2 cuyo porcentaje de sal metálica está comprendido entre 0,5% y 5%, preferiblemente entre el 0,5% y el 4%, y aún más preferiblemente entre el 0,5% y el 2%.

7. Precursor catalítico obtenido según la reivindicación 2 y 6 y donde el tamaño de partícula del negro de carbón se encuentra entre 0,5 y 0,3, preferiblemente entre 0,05 y 0,3, y aún más preferiblemente entre 0,45 y 0,015 mm.

8. Precursor catalítico obtenido según la reivindicación 2, 6 y 7 a temperaturas entre 5 y 50°C y preferiblemente entre 15 y 35°C.

9. Precursor catalítico obtenido según la reivindicación 2, 6, 7 y 8 en tiempos que oscilan entre 10 minutos y 2 horas, y preferiblemente entre 10 y 60 minutos.

10. Precursor catalítico obtenido según la reivindicación 2, 6, 7, 8 y 9 que contribuye a reducir las emisiones de H₂S, ya que fija el azufre como sulfuro alargando además el periodo activo del catalizador.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 190 752

② Nº de solicitud: 200102829

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.12.2001

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C10G 1/10, B01J 37/03, 23/16

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	MASTRAL, A.M. y otros, Improvement of liquids from coal-tire cothermolysis. Characterization of the obtained oils, Fuel Processing Technology, 2000, Volumen 64, páginas 135-140.	1-5,7,10
Y	ES 2144364 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.06.2000, columna 1, líneas 3-16; columna 2, líneas 21-29,57-65; columna 3, líneas 1-34; columna 4, líneas 40-43; columna 5, ejemplo 1.	1-5,7,10
A	US 5488023 A (KISHOR P. GAOKAREE y otros) 30.01.1996, columna 1, líneas 4-63; columna 2; columna 6, líneas 24-65.	1-10
A	US 5061363 A (MALVINA FARCASIU; CHARLENE M. SMITH) 29.10.1991, columnas 1-3.	1-10
A	GB 637178 A (STANDARD OIL DEV CO) 17.05.1950, página 1, líneas 14-54.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

23.06.2003

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/1