



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 217 899**

② Número de solicitud: 200101594

⑤ Int. Cl.
C10G 1/10 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **06.07.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2004**

Fecha de la concesión: **21.12.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.01.2006**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.01.2006

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Mastral Lamarca, Ana María**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Proceso de aceites sintéticos y combustibles de transporte mediante reciclado de materiales de caucho de desecho.**

㉑ Resumen:

Proceso de aceites sintéticos y combustibles de transporte mediante reciclado de materiales de caucho de desecho.

La instalación es para la producción de hidrocarburos sintéticos por reciclado de caucho de desecho, especialmente neumáticos de desecho, mediante descomposición térmica del material polímero del neumático usado. El tratamiento se realiza en presencia de un catalizador de Molibdeno y la planta consta de las siguientes partes: alimentador, reactor tipo kiln provisto con precalentamiento de gases entrada reactor, separador materia particulada, lecho catalizador, condensador y colectores de sólidos y líquidos. No se genera mas residuo sólido que el negro de carbón y no se producen emisiones de gases.

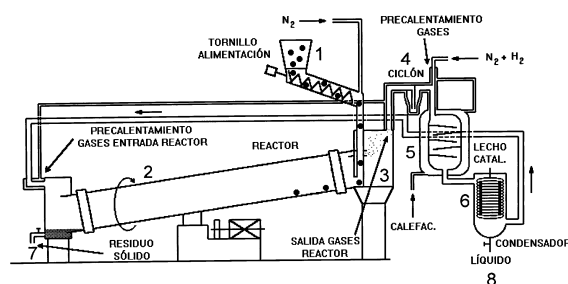


Figura única

ES 2 217 899 B1

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de aceites sintéticos y combustibles de transporte mediante reciclado de materiales de caucho de desecho.

1. Campo de la invención

La invención es relativa a la instalación necesaria para el reciclado de materiales no biodegradables y, en particular, con el procesado de material que contiene caucho. Más concretamente, la invención se relaciona con el reprocesado de materiales de caucho, especialmente neumáticos de desecho, mediante un tratamiento térmico y utilizando un catalizador.

2. 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 con el correspondiente negativo impacto atmosférico.

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.

Una forma de reprocesar plásticos, papel, caucho y otros materiales substancialmente combustibles que tiene cada vez más interés se relaciona con el reciclado de estos materiales.

Actualmente se dispone de varios sistemas para reciclar materiales de desecho por co-procesado con carbón. 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 con carbón, mediante lo cual se obtienen aceites. En Anderson y col., *ACS*, Vol. 38, 3 (1993) y en las Patentes EE.UU. 5.061.363 y 5 936.134 se describen métodos similares que utilizan licuefacción con carbón para obtener aceites sintéticos del co-procesado de neumáticos y carbón.

Otros métodos, mediante los cuales se licúan carbón y caucho en presencia y ausencia de un solvente y obteniendo rendimientos aceptables de aceites sintéticos, han sido descritos respectivamente por Liu y col., *Energy and Fuels*, Vol. 8, 607 (1994) y por Mastral y col., *Industrial and Engineering Chemical Research* Vol 37, 3545, 1998

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. En Mastral y col., *Fuel Processing Technology*, Vol 60, 231, 1999 se describen los buenos resultados obtenidos aplicando la tecnología disponible para el carbón al reciclado de caucho del neumático.

Los conocidos métodos anteriormente aquí citados para procesar materiales de caucho de desecho y, especialmente, neumáticos de desecho, no han resultado completamente satisfactorios ya que no eran procesos catalizados, la etapa de condensación de volátiles no estaba controlada y además iba acompañada de materia microparticulada procedente del arrastre de negro de carbón.

Descripción de la invención

Es un objeto de la presente invención resolver los inconvenientes del procesado de neumáticos de desecho y otros materiales de desecho de caucho, facilitando una instalación idónea para la obtención de combustibles sintéticos que pueden ser usados como combustibles de transporte.

Es también un objeto de la invención obtener buenos rendimientos de aceites sintéticos y combustibles de transporte en la instalación en que se procesan materiales de caucho de desecho, especialmente neumáticos, en la cual parte de los productos obtenidos son utilizados para calentar la instalación

Es otro objeto de la invención facilitar una instalación de reciclado de caucho de desecho o neumático de desecho en un proceso sencillo que puede ser llevado a cabo de una forma simple sin excesiva inversión en la instalación.

Otro objeto más de la invención es facilitar una instalación o planta de reciclado del caucho de desecho o neumático de desecho con un equilibrio satisfactorio de entrada/salida de energía.

Es aún otro objeto de la invención facilitar un nuevo tipo de catalizador que no sea caro, que es de fácil obtención en una pequeña instalación aneja a la planta y que sea substancialmente inocuo desde un punto de vista ambiental, así como hacer que el reciclado del caucho de desecho o neumático de desecho sea simple y substancialmente barato al mismo tiempo que capaz de reducir de manera efectiva el sulfuro de hidrógeno en los gases formados durante la reacción.

Descripción detalla de la invención

Se consiguen los objetos antes mencionados mediante una instalación para producir aceites sintéticos procesando materiales de caucho de desecho, especialmente neumáticos de desecho, y carbón, en presencia de un material que contiene molibdeno.

Concretamente, la presente instalación reduce el negativo impacto sobre el ambiente, permite la obtención de aceites aptos como combustibles de transporte y un residuo que tiene una energía calorífica considerable y que puede ser utilizado para proporcionar el calor necesario para calentar el reactor.

El instalación consiste en un alimentador continuo del material de desecho triturado, que introduce tamaños de partícula de 1-10 cm, preferiblemente 2-8 cm y, aún más preferiblemente, 3-7 cm, en un reactor Kiln cuyas medidas oscilan entre entre 2 y 8 metros de longitud, mas preferiblemente entre 3 y 5 metros de longitud y entre 10 y 100 cm de diámetro, mas preferiblemente entre 30 y 80 cm. La desvolatilización en el reactor se realiza a una temperatura de entre 300°C y 600°C, preferiblemente entre 350 y 550°C y, aún más preferiblemente, entre 375 y 500°C, durante 3-180 minutos, preferiblemente durante 5-100 minutos y, aún más preferiblemente, durante 10-40 minutos, a una presión de entre la presión atmosférica y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 5 MPa. La presión puede estar también comprendida entre 1 y 2.5 MPa.

El proceso se lleva a cabo en un lecho móvil, ya

que el reactor gira sobre un eje central longitudinal facilitando la descarga del sólido, negro de carbón, por la parte inferior y la salida del material desvolatilizado por la parte superior. Mas aun, el reactor gira en torno a un eje oblicuo con un grado de inclinación entre el 5 y el 10%.

El tiempo de procesado depende de la temperatura, del número de revoluciones del reactor y de la cantidad de caucho alimentada, oscilando entre 10-40 minutos.

Durante la etapa de procesado, se generan un residuo sólido y unos gases. El residuo sólido representa el 30% en peso del caucho de neumático de desecho procesado y resulta ser negro de carbón. El negro de carbón puede ser utilizado como combustible sólido para mantener el balance energético de la planta ya que su poder calorífico es de 7942 Kcal/Kg. Mas aún, parte de este residuo es utilizado como soporte del catalizador que se utiliza en la planta. No se produce ningún otro residuo adicional.

El 70% restante del material de caucho tratado se descompone por calor en gases, de los cuales entre el 75-80% condensa en forma de líquidos. Entre 15-25% en peso de los gases resultan ser no condensables y contienen aproximadamente entre 45-78% en volumen de hidrocarburos C₁-C₄. Estos gases tienen un poder calorífico medio entre 7000 y 15000 kcal/NM³ y pueden ser recirculados al reactor por su parte inferior para arrastrar el flujo de material desvolatilizado a lo largo del reactor y desde la parte superior del reactor hacia el lecho de catalizador, una vez retenido el material particulado en suspensión en el ciclón. Los gases pueden también circular a un medio convencional intercambiador de calor para proporcionar calor a la planta. Más aún, se puede quemar una porción de los gases como combustible para proporcionar calor al reactor.

Un flujo adicional de N₂ con un porcentaje en H₂ que oscila entre 5-15% fuerza al gas limpio de materia en suspensión a pasar a través de la cámara que contiene las bandejas de catalizador. El catalizador de Mo contribuye a la reducción del contenido en H₂S del material desvolatilizado (el caucho del neumático de desecho contiene hasta un 1.4% de azufre). Mas aun, el H₂S fijado por el catalizador ayuda a regenerarlo en su forma activa. Mas aun, la sal de Mo utilizada, que se dispersa sobre el negro de carbón que se recoge como subproducto por la parte inferior del reactor, y se dispone en bandejas para aumentar la superficie de contacto con los gases de desvolatilización, potencia la formación de hidrocarburos saturados, que oscilan entre el 55-75%, e hidrocarburos aromáticos, que oscilan entre el 35 y el 45%. Mas aún, en la planta descrita y con el catalizador utilizado se obtienen aceites sintéticos con contenidos en Nafta entre 5-25%, en Keroseno entre el 8-20% y en Gas Oil entre 10-20%.

Los catalizadores preferidos son sales de Mo con bajos precios. Los tamaños de partícula preferidos del material para dispersar el catalizador varían entre 0,01 y 0,15 mm.

5 Mas aun, el negro de carbón obtenido como subproducto en la instalación resulta ser adecuado para la dispersión del catalizador por su tamaño de partícula y porosidad. Mas aún, el negro de carbón obtenido como subproducto en la instalación resulta ser adecuado por su inercia.

10 A la salida de la cámara catalítica, que contiene entre 2-10 bandejas con lechos de catalizador, el producto desvolatilizado pasa a través de un condensador, refrigerado con serpentín de agua de longitud entre 20-30 metros y diámetro interno entre 1-2 cm y separación entre vueltas entre 2-3cm. Por la parte inferior del condensador se recoge el combustible sintético pudiéndose alcanzar los 250-280 litros/hora.

15 Los combustibles sintéticos obtenidos contienen principalmente en el rango de nafta, queroseno y gas oil porcentajes entre el 40-70%. Mas aun, ser útiles como combustibles de transporte.

20 Según la invención, el rendimiento de combustibles sintéticos varía en general entre 45-65% en peso con relación al caucho inicialmente cargado en el reactor. Cuando se utiliza la instalación de la invención, trabajando "en régimen" se consigue el 55% de rendimientos.

25 Descripción de la figura

Figura única, se muestra la planta de la invención. Hay que entender, sin embargo, que la invención no se limita a las disposiciones precisas mostradas en la figura, que es solamente un esquema de la planta de la invención.

30 En la figura los números de referencia corresponden a las partes identificadas a continuación:

1. Sistema de alimentación en tomillo que permite alimentar un flujo másico de hasta 400Kg/hora.

35 2. Reactor tipo horno rotatorio con una capacidad de procesado de hasta 400Kg/h y un ratio óptimo longitud/diámetro de 9,5. Va provisto de un mecanismo de giro que le permite entre 1 y 15 revoluciones por minuto. Por su parte superior esta conectado con el sistema de alimentación y esta provisto de salida de volátiles. Por su parte inferior con entrada de gas y sistema de calefacción.

40 3. Cámara intermedia entre salida de volátiles del reactor y entrada a ciclón. Su finalidad es dificultar la salida de material en suspensión del reactor.

45 4. Ciclón para retención de material microparticulado arrastrado por el flujo de volátiles.

50 5. Cámara donde el catalizador esta dispuesto en bandejas paralelas alternas que dificultan la salida del flujo de volátiles aumentando el tiempo contacto de estos con el catalizador. Va provisto de una entrada adicional de mezcla de N₂+H₂ y de una funda calefactora.

55 6. Condensador con refrigeración interna. Va provisto de salida para aceites sintéticos y para gases no condensables que se reciclan de entrada al reactor por su parte inferior.

7. Colector de sólidos

60 8. Container colector de los combustibles sintéticos

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de aceites sintéticos y combustibles de transporte **caracterizado** porque se parte de material de caucho de desecho, se realiza en presencia de un catalizador y emplea los siguientes equipos:

- un alimentador en continuo
- un reactor tipo horno rotatorio una cámara de salida de volátiles
- un ciclón
- una cámara con bandejas paralelas donde el catalizador esta dispuesto en lechos
- un condensador
- colectores para residuo sólido y aceites sintéticos

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el material de desecho en el alimentador, triturado con unos tamaños de partícula de 1-10 cm, preferiblemente 2- 8 cm, en un reactor Kiln cuyas medidas oscilan entre 2 y 8 metros de longitud, mas preferiblemente entre 3 y 5 metros de longitud y entre 10 y 100 cm de diámetro, mas preferiblemente entre 30 y 80 cm, donde se realiza la desvolatilización a una temperatura de entre 300°C y 600°C, preferiblemente entre 350 y 550°C y, aún más preferiblemente, entre 375 y 500°C, durante 3-180 minutos, preferiblemente durante 5- 100 minutos y, aún más preferiblemente, durante 10-40 minutos, a una presión de entre la presión atmosférica y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 5 MPa.

3. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo en un lecho móvil, donde que el reactor gira sobre un eje central longitudinal facilitando la descarga del sólido, negro de carbón, por la parte inferior y la salida del material desvolatilizado por la parte superior.

4. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo en un lecho móvil, donde el reactor gira en torno a un eje oblicuo con un grado de inclinación entre el 5 y el 10%.

5. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el tiempo de procesado oscila entre 10-40 minutos dependiendo de la temperatura, las revoluciones del reactor y de la cantidad de caucho alimentada.

6. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque en el procesado se genera un residuo sólido, que representa el 30% en peso del caucho procesado, que puede utilizarse como combustible sólido

para mantener el balance energético del proceso.

7. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque en el proceso el 70% restante del material de caucho tratado se descompone por calor en gases, de los cuales entre el 75-80% condensa en forma de líquidos, entre 15-25% en peso de los gases resultan ser no condensables y contienen aproximadamente entre 45-78% en volumen de hidrocarburos C₁-C₄, que por su poder calorífico pueden ser recirculados al reactor por su parte inferior para arrastrar el flujo de material desvolatilizado a lo largo del reactor y desde la parte superior del reactor hacia el lecho de catalizador, una vez retenido el material particulado en suspensión en el ciclón.

8. Procedimiento según reivindicaciones 1 **caracterizado** porque los gases pasan a un medio convencional intercambiador de calor para proporcionar calor a la planta.

9. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque una porción de los gases se quema como combustible para proporcionar calor al reactor.

10. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque pasa un flujo adicional de N₂ con un porcentaje en H₂ que oscila entre 5-15%, que fuerza al gas limpio de materia en suspensión a pasar a través de una cámara que contiene unas bandejas con un catalizador.

11. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 10 **caracterizado** porque el catalizador es una sal de molibdeno, que contribuye a la reducción del contenido en H₂S del material desvolatilizado.

12. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 11 **caracterizado** la sal de Mo utilizada se dispersa sobre el negro de carbón que se recoge como subproducto por la parte inferior del reactor, y se dispone en bandejas para aumentar la superficie de contacto con los gases de desvolatilización, potenciando la formación de hidrocarburos saturados, que oscilan entre el 55-75%, e hidrocarburos aromáticos, que oscilan entre el 35 y el 45%.

13. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque a la salida de la cámara catalítica, que contiene entre 2-10 bandejas con lechos de catalizador, el producto desvolatilizado pasa a través de un condensador, refrigerado con serpentín de agua de longitud entre 20-30 metros y diámetro interno entre 1-2 cm y separación entre vueltas entre 2-3cm. y por la parte inferior del condensador se recoge el combustible sintético.

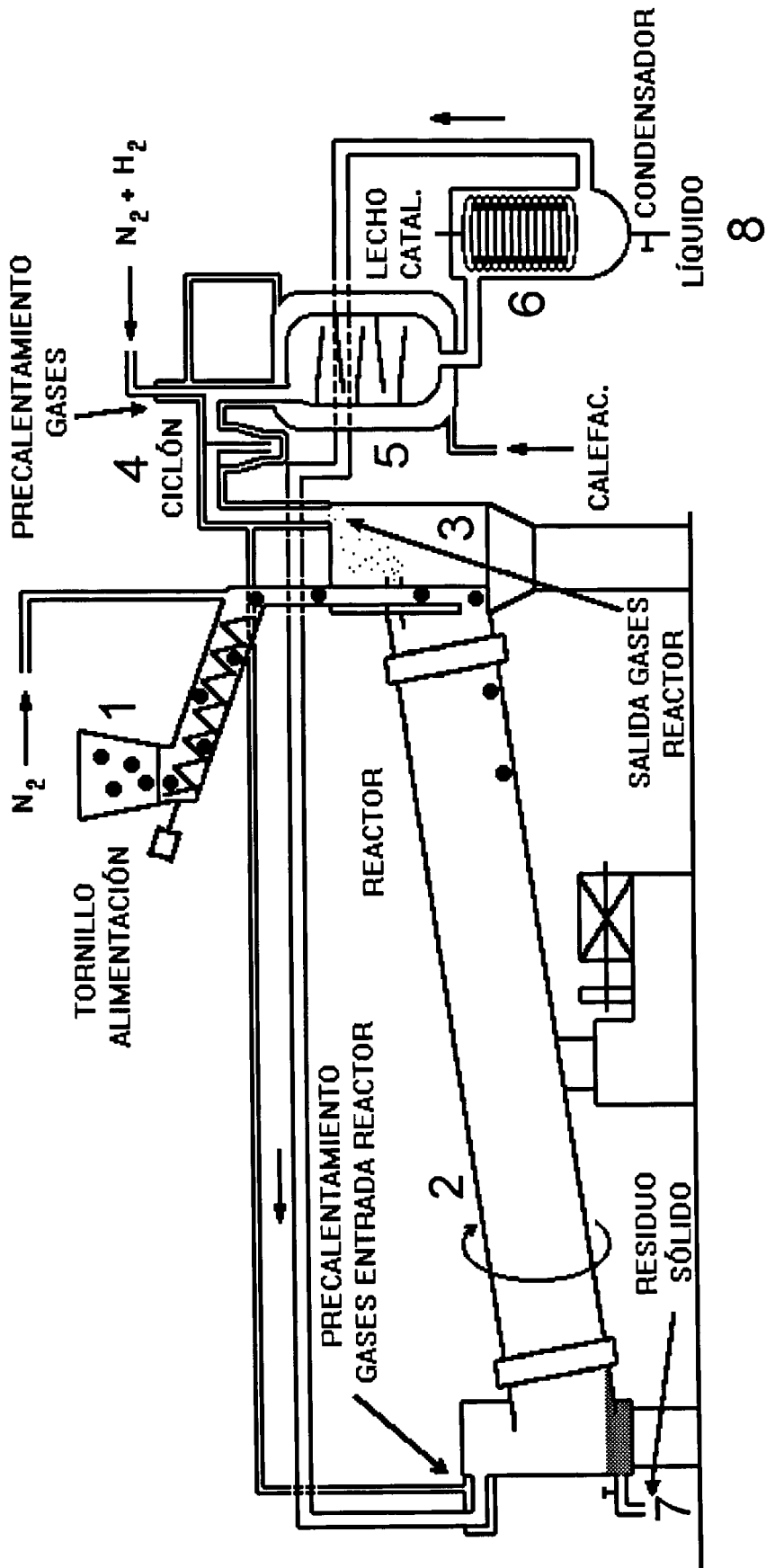


Figura única



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 217 899

② Nº de solicitud: 200101594

③ Fecha de presentación de la solicitud: 06.07.2001

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C10G 1/10

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y A	WO 9950374 A1 (RECYCLED POWER L.L.C.) 07.10.1999, página 4, línea 7 - página 6, línea 24; figuras 1A,1B.	1,3,4,8,9, 13 2,10-12 5-7
Y	WO 0118152 A1 (COMPAGNIE DU DEVELOPPEMENT DURABLE) 15.03.2001, resumen; página 5, línea 18 - página 11, línea 34.	2,10
Y	EP 0872535 A1 (PLASTIC ADVANCED RECYCLING CORPORATION) 21.10.1998, ejemplo 1.	11,12
X	US 4029550 A (MITSUI et al.) 14.06.1977, todo el documento.	1,2
X Y	US 5894012 A (DENISON) 13.04.1999, columna 2, línea 43 - columna 7, línea 21; figuras.	1,2 10
Y	EP 1101811 A2 (HANYOKOGYO KK) 23.05.2001, columna 1, línea 56 - columna 2, línea 11.	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

30.09.2004

Examinador

R. Amengual Matas

Página

1/1