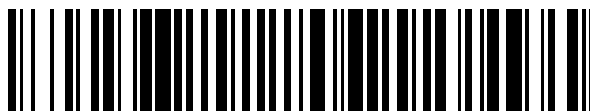


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 856**

51 Int. Cl.:

C10G 1/02 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

C10B 47/18 (2006.01)

C10B 53/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2004** **E 04795017 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012** **EP 1809721**

54 Título: **Proceso pirolítico para producir mayores cantidades de compuestos aromáticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2013

73 Titular/es:

**CHARLIE HOLDING INTELLECTUAL PROPERTY,
INC. (100.0%)
50 SOUTH PERSHING AVENUE
AKRON, OH 44313, US**

72 Inventor/es:

GRISPIN, CHARLES W.

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 400 856 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

PROCESO PIROLÍTICO PARA PRODUCIR MAYORES CANTIDADES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Descripción

ANTECEDENTES

5 **[0001]** Son conocidos los procesos pirolíticos en los que el residuo de polímero presente en los desechos, por ejemplo, en los componentes termoplásticos, neumáticos, etc., se calientan para producir productos como aceites líquidos, gases, y negro de carbón. Sin embargo, existe la dificultad de conseguir viabilidad comercial para dichos procesos cuando la producción al recuperar hidrocarburos aromáticos es
10 baja, por ejemplo, debido a que el coste de recuperación de productos es mayor al coste asociado con la obtención directa de estos materiales a partir del petróleo.

[0002] La patente de Reino Unido Núm. 1.481.352 publica un método de descomposición térmica de hidrocarburos al contactar al menos parcial e indirectamente los hidrocarburos con un gas caliente. El gas sale tras un intercambio
15 térmico independiente a los productos gaseosos formados en la descomposición. Los neumáticos se calientan en un tubo mediante gases calientes que fluyen a través de la chaqueta alrededor del tubo. En otro modo de realización el tubo posee un área de red por la que se introduce un gas de combustión para ayudar a la carbonización mediante el calentamiento directo del gas en la interfaz de red de carbono. Puede administrarse
20 vapor o CO₂ a la red para formar vapor de agua o reducir el gas para ayudar a la combustión

[0003] El informe de investigación #7302 de La Oficina Estadounidense de Minas publica un método de destilación destructiva de los neumáticos usados. Se realizó un informe de las pruebas elaboradas bajo una variedad de condiciones. Se produjeron,
25 recuperaron y analizaron sólidos, líquidos y gases. Las cantidades de varios productos se mostraron dependientes de la variabilidad de temperatura de la prueba en la composición de los productos líquidos y gaseosos cuyos cambios en temperatura también se presentaron.

[0004] La patente Estadounidense Núm. 4.746.406 de Timmann publica un proceso
30 para el reprocesamiento pirolítico de plástico, goma y otros materiales de hidrocarburo en cuya fase de enfriamiento se enfría el gas resultante de la pirólisis a una temperatura justo por encima del punto de congelación del agua y a una presión aproximadamente entre 0,8 y 1,4 bares de sobrepresión. El condensado resultante se separa y calienta entonces a una temperatura de almacenamiento normal y la
35 sobrepresión atmosférica del condensado se reduce a presión atmosférica. Por lo tanto, el gas producido comprendiendo complementos de hidrocarburo entre C1 y C4

se introduce en el proceso de pirólisis como un gas de producto especial. Se presenta un aumento sustancial en la proporción de compuestos aromáticos en el gas de pirólisis.

[0005] Pese a que los procesos pirolíticos de la técnica anterior pueden generar productos reutilizables, el rendimiento resultante de los productos útiles puede presentarse económicamente inviable. El coste de estos procesos aumenta incluso más cuando el material de administración debe seleccionarse dependiendo de su composición material.

[0006] EP 0162802 publica un proceso y representación de pirólisis que convierte varios hidrocarburos, por ejemplo polímeros desechados etc. en varios componentes químicos.

RESUMEN

[0007] Los modos de realización de ejemplo de la presente invención proporcionan procesos para pirolizar el material hidrocarbonado para producir un producto líquido que contenga una mayor cantidad de compuestos aromáticos. En un modo de realización el proceso para pirolizar material hidrocarbonado incluye cargar un reactor con material de alimentación que comprende material hidrocarbonado, calentar el material de alimentación, recuperando un producto del reactor que es anaeróbico en funcionamiento. Al menos el 5% de los átomos de carbono orgánico que no están presentes en el anillo aromático del compuesto del material de alimentación están presentes en el anillo aromático de un compuesto en una parte líquida del producto.

[0008] En otro modo de realización un proceso para pirolizar el material hidrocarbonado incluye cargar un reactor con un volumen de al menos 1,7 metros cúbicos con material de alimentación que comprende un material carbonado, calentar el material de alimentación a una velocidad de flujo de calor inicial que varía entre $7 \times 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ y $3,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ aproximadamente y recuperar un producto líquido desde el reactor que es anaeróbico en funcionamiento.

[0009] Un modo de realización de la invención también publica un aparato reactor para la pirólisis de un material hidrocarbonado, el aparato reactor incluye una fase superior comprendiendo una vasija de pared interior superior inclinada con un puerto de entrada de material superior y una salida de material inferior, una vasija de pared superior exterior con un puerto de salida de gas superior y un puerto de entrada de gas inferior y rodeando la vasija de pared interior se interpone un espacio de transporte de gas entre la vasija de pared interior y la vasija de pared exterior; una fase inferior comprendiendo una vasija de pared interior inferior inclinada con un puerto de entrada

de material superior conectado al puerto de salida de material inferior de la vasija de pared interior superior y un puerto de salida de material inferior; una vasija de pared exterior inferior con un puerto de salida de gas superior y conectado al puerto de entrada de gas inferior de la vasija de pared exterior superior, y rodeando la vasija de pared interior se interpone un espacio de transporte de gas entre dicha vasija de pared interior y dicha vasija de pared exterior; y un calentador se sitúa en la fase inferior. El aparato reactor puede incluir múltiples unidades de repetición de las unidades superiores e inferiores arriba mencionadas en una disposición del reactor de tipo cascada o escalera. El calentador puede situarse en posiciones alternativas del reactor, por ejemplo, se puede añadir otro calentador a una o más unidades de repetición intermedias.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0010] Los modos de realización de ejemplo de la presente invención pueden entenderse con referencia al siguiente dibujo. Los componentes en los dibujos no son necesariamente a escala.

La FIG. 1 es un esquema de un aparato reactor continuo multifase.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0011] Los modos de realización de la presente invención incluyen procesos y sistemas para la pirólisis de un material hidrocarbonado que se ha desechado, por ejemplo, polímeros termoplásticos, polímeros termoendurecibles, y sus mezclas, para convertirlos en productos útiles produciendo mayores cantidades de compuestos aromáticos, de acuerdo con la reivindicación 1 y las reivindicaciones que dependen de ella.

[0012] En otro modo de realización un proceso para la pirolización de un material hidrocarbonado incluye cargar un reactor con un material de alimentación que comprende material hidrocarbonado, calentar el material de alimentación, recuperando un producto del reactor que es anaeróbico en funcionamiento. El término "anaeróbico" aquí significa que, tras el calentamiento inicial, el reactor contiene menos de un 3% de volumen oxígeno obtenido tras purgarlo tres veces antes de la pirólisis presurizando a unos 100 kPa con CO₂ y evacuando después a presión atmosférica, en un modo de realización alternativo, menos de un 2% de volumen oxígeno, en un modo de realización alternativo, menos de 1% de volumen oxígeno, y aún en otro modo de realización alternativo, desde un 0,01 % hasta un 1% de volumen oxígeno, basado en el volumen interno del reactor. El proceso tiene como resultado al menos un 5% de

átomos de carbono orgánico, en un modo de realización alternativo desde un 10% a un 90%, en un modo de realización alternativo desde un 15% a un 70%, en otro modo de realización alternativo, desde un 20% a un 60%, dichos átomos no están presentes en un anillo aromático de un compuesto del material de alimentación, sino que están presentes en un anillo aromático de un compuesto en una parte líquida del producto. El término "anillo aromático" se entiende por aquellos entendidos en la técnica como seis átomos de carbono en un anillo, y los átomos de carbono que están presentes en un anillo aromático no incluyen los átomos de carbono que se encuentran en cadenas colgantes y grupos funcionales que se unen al anillo aromático. Es decir, la cantidad de anillos aromáticos presente en el producto es mayor a la cantidad de anillos aromáticos presente en el material de alimentación. El proceso pirolítico de acuerdo con los diferentes modos de realización aquí descritos, demuestra que las mezclas aleatorias del material de alimentación que contiene material hidrocarbonado produce nuevos anillos aromáticos.

[0013] La conversión de la cantidad de átomos de carbono orgánico que no están presentes en los anillos aromáticos de compuestos del material de alimentación a la cantidad de átomos de carbono orgánico que se encuentran en los anillos aromáticos de compuestos de la parte líquida del producto, puede depender de la cantidad de átomos de carbono orgánico que no están presentes inicialmente en anillos aromáticos del material de alimentación. Por ejemplo, si el material de alimentación contiene átomos de carbono orgánico, el 80% de los cuales no está presente en un anillo aromático del compuesto, entonces el proceso de pirólisis convertirá al menos un 4% de esos átomos de carbono en átomos de carbono presentes en los anillos de compuestos aromáticos de la parte líquida del producto. En otro ejemplo, si el material de alimentación contiene átomos de carbono orgánico, el 35% de los cuales no está presente en un anillo aromático del compuesto, entonces el proceso de pirólisis convertirá al menos un 1,75% de esos átomos de carbono en átomos de carbono que se encuentran en los anillos de compuestos aromáticos encontrados en el producto líquido. La cantidad de átomos de carbono orgánico que están presentes en anillos aromáticos de los compuestos y aquellos que no están presentes en anillos aromáticos de los compuestos pueden medirse con el estudio RMN de Carbono 13 bien conocido en la técnica por los especialistas. Los materiales de alimentación, en los diferentes modos de realización descritos arriba, contienen átomos de carbono orgánico, y al menos un 20% en algunos ejemplos, al menos un 40%, y en otros modos de realización, al menos un 50% de los átomos de carbono orgánico no están presentes en los anillos aromáticos del material de alimentación. Es decir, al menos la mitad de

los átomos de carbono orgánico presentes en el material de alimentación están unidos en una disposición diferente a la disposición de enlace del anillo aromático. El material de alimentación puede incluir una mezcla aleatoria de desechos que incluye al menos un 70% del peso del material hidrocarbonado de modo alternativo, al menos un 80%, y en otro modo alternativo al menos un 90%, en el que el material hidrocarbonado incluye al menos dos composiciones distintas. En otros modos de realización alternativos el material de alimentación también puede incluir hasta un 25% del peso de metal. El metal aumenta la conducción del calor a través de la masa pirolizada que aumenta la velocidad efectiva de calentamiento que reduce el tiempo requerido para conseguir una pirólisis exhaustiva.

[0014] Los materiales hidrocarbonados pueden incluir polímeros termoplásticos como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliéster, copolímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamida, poliuretano, poliéteres, policarbonatos, poli(óxidos), poli(sulfidas), poliarilatos, polietercetonas, polieterimidias, polisulfonas, poliuretanos, alcoholes polivinilo, y polímeros producidos mediante la polimerización de monómeros, como, por ejemplo, dienos, olefinas, estirenos, acrilatos, acrilonitrilo, metacrilatos, metacrilonitrilo, diácidos y dioles, lactonas, diácidos y diaminas, lactamas, haluro de vinilo, vinilésteres, sus copolímeros de bloque, y sus aleaciones. Los polímeros que producen un material halogenado mediante pirólisis, por ejemplo, el cloruro de polivinilo, politetrafluoroetileno, y otros polímeros halogenados, pueden ser corrosivos pero pueden ser admitidos.

[0015] Los materiales hidrocarbonados también pueden incluir polímeros termoendurecibles como, por ejemplo, resinas de epoxi, resinas fenólicas, resinas de melamina, resinas alquídicas; resinas de viniléster; resinas de poliéster no saturado; poliuretanos reticulados; poliisocianuratos, elastómeros reticulados, incluyendo, pero no limitando a, poliisopreno, polibutadieno, estireno-butadieno, estireno-isopropeno, polímero monómero de etileno-propileno-dieno; y sus mezclas.

[0016] El material hidrocarbonado que se encuentra en el material de desecho puede tener una combinación de polímeros termoplásticos y termoendurecibles, por ejemplo, neumáticos, pintura, adhesivo, desecho de fragmentación de automoción (pulpa de celulosa), etc., y puede utilizarse como material de alimentación de acuerdo con los diferentes modos de realización del proceso pirolítico aquí incluido. Se cree que otros materiales hidrocarbonados que pueden utilizarse incluyen carbón, petróleo de esquisto y arenas de alquitrán. Los carbohidratos pueden presentarse en cantidades pequeñas; sin embargo, no son los materiales preferidos a usar como la parte mayor del material hidrocarbonado. En general, los átomos de carbono e hidrógeno

comprenden al menos un 55% del peso total del material hidrocarbonado, en algunos casos, al menos un 65% del peso, y de manera alternativa, al menos un 70% del peso total del material hidrocarbonado presente en el material de alimentación y cargado para el proceso.

- 5 **[0017]** La cantidad de material de alimentación cargado en el reactor es generalmente alta. Por ejemplo, en un modo de realización el material de alimentación puede variar entre 25 y 635 Kg/m³ aproximadamente [entre 100 y 2.500 lb por 64 pies³ aproximadamente], en otro modo de realización entre 50 y 500 Kg/m³ aproximadamente, [entre 100 y 2.000 lb por 64 pies³ aproximadamente], y en otro
- 10 modo de realización alternativo entre 75 y 375 kg/m³ aproximadamente [entre 300 y 1.500 lb por 64 pies³ aproximadamente]. En un proceso en el que el material de alimentación se agita, por ejemplo, cuando el tamaño del reactor tiene un diámetro de aproximadamente 2,44 m [8 pies], la cantidad de material de alimentación por unidad volumen del reactor puede ser mayor. La cantidad de material de alimentación cargada
- 15 en el reactor puede variar entre 50 y 750 kg/m³ aproximadamente [entre 200 y 3.000 libras por 64 pies³ aproximadamente], de manera alternativa entre 50 kg y 625 kg aproximadamente [entre 200 y 2.500 libras por 64 pies³ aproximadamente], y de manera alternativa entre 75 y 500 kg/m³ aproximadamente [entre 300 y 2.000 libras, por 64 pies aproximadamente]. Generalmente la cantidad óptima del material de
- 20 alimentación cargada en el reactor variará de acuerdo con el tipo de carga del material y la agitación, todas las que se relacionan con la velocidad efectiva de calentamiento de la carga.

- [0018]** El volumen interno del reactor es mayor a aproximadamente 0,0283 metros cúbicos [1 pie cúbico], en un modo de realización alternativo el volumen interno varía
- 25 entre 0,0850 metros cúbicos [3 pies cúbicos] y 84,95 metros cúbicos [3.000 pies cúbicos] aproximadamente, y en otro modo de realización alternativo, varía entre 0,2265 metros cúbicos [8 pies cúbicos] y 56,63 metros cúbicos [2.000 pies cúbicos] aproximadamente. Si se necesita utilizar algún tipo de mezclador interno, el volumen interno normalmente es mayor a por ejemplo entre 0,0850 m³ y 113,27 m³ [entre 3 pies
- 30 cúbicos y 4.000 pies cúbicos] aproximadamente y con frecuencia entre 0,2832 m³ y 70,79 m³ [entre 10 y 2.500 pies cúbicos] aproximadamente. Pese a que pueden utilizarse tamaños mayores, son generalmente poco prácticos debido a los costes de fabricación, consideraciones de ingeniería, problemas de transferencia de calor, y similares. Naturalmente, la velocidad de agitación y la configuración del agitador son
- 35 parámetros que influyen en el diseño óptimo del reactor. En general, la agitación suave producirá un lecho de pirolizado con una baja turbulencia que reducirá la posibilidad de

atraer partículas de carbono y/o otras partículas de lecho hacia los gases pirolíticos y el condensado resultante.

[0019] Pese a que la forma del reactor puede variar, un reactor con un alto volumen en la superficie del área es deseable, por ejemplo, en las formas de reactor que son

5 cúbicas, rectangulares o esféricas. En otro modo de realización de ejemplo el reactor es un esferoide o similar a un tubo. Debido a las altas velocidades de calentamiento y a la temperatura, el reactor está elaborado típicamente de un material con un punto de fusión alto, por ejemplo, acero, acero inoxidable, o una aleación de alta temperatura, por ejemplo, Inconel.

10 **[0020]** La temperatura de calentamiento aplicada al reactor puede variar entre 426°C [800°F] y 1.371 °C [2.500°F] aproximadamente, en un modo de realización alternativo, entre 649°C [1.200°F] y 1.260°C [2.300°F] aproximadamente, en otro modo de realización alternativo entre 815°C [1.500°F] y 1.093°C [2.000°F] aproximadamente. La fuente de calor puede ser cualquier fuente convencional elaborando las temperaturas

15 mencionadas y pueden incluir, por ejemplo, gas natural, calor eléctrico, coque, y similares. La velocidad de calentamiento puede ser constante, variable e intermitente, por ejemplo.

[0021] Se ha descubierto que el uso de bajas velocidades de calentamiento en grandes cantidades de material de alimentación elabora productos que contienen

20 aromáticos alquilados que son reservas de alimentación deseables para muchas aplicaciones comerciales. La velocidad de entrada de calor por unidad de masa del material de alimentación puede variar entre 0,232 mJ/kg/h [100BTU/lb/h] y 116.2 mJ/kg/h [50,000 BTU/lb/h], en otro modo de realización aproximadamente 11.62 mJ/kg/h [5,000 BTU/lb/h] o menos, en otro modo de realización, aproximadamente

25 4.65 mJ/kg/h [2,000 BTU/lb/h] o menos, en un modo de realización alternativo, aproximadamente 1.16 mJ/kg/h [500 BTU/lb/h] o menos. Se ha observado que unas velocidades de entrada de calor inferiores junto con la formación de una masa pirolizada o con el "lecho pirolizado" producen proporciones de productos que no se habían conseguido hasta ahora. Sin embargo, si se utiliza una velocidad de

30 calentamiento demasiado baja, el proceso puede no ser de interés económico, ya que el tiempo de pirólisis exhaustiva es más largo que práctico.

[0022] El área promedio de carga del material de alimentación de la superficie calentada del reactor durante el calentamiento inicial puede variar entre 9,0 kg/m² y 400 kg/m², en un modo de realización alternativo entre 20 kg/m² y 375 kg/m² y en otro

35 modo de realización alternativo, entre 30kg/m² y 250 kg/m² aproximadamente. La profundidad del lecho, o grosor del material de alimentación a lo largo de la superficie

calentada del reactor, puede determinarse con la carga de área promedio del material de alimentación dentro del reactor. El área promedio de carga del material de alimentación toma en cuenta las variaciones en la profundidad del lecho dependiendo de la geometría del reactor.

- 5 **[0023]** En los modos de realización de ejemplo arriba descritos, el reactor tiene suficiente profundidad como para permitir la formación de una capa carbonada pirolizada durante la pirólisis y también suficiente espacio libre sobre el material de alimentación como para permitir la salida de productos en forma de una corriente de gas, al menos una parte de la cual se puede condensar en una parte líquida del
- 10 producto. El volumen interno del reactor se consume por el volumen del material de alimentación, el volumen intersticial entre partículas del material de alimentación, y el volumen vacío o "espacio vacío" sobre el material de alimentación (Volumen Interno del Reactor = Volumen del Material de Alimentación + Volumen intersticial + Espacio Vacío). Un amplio espacio vacío proporciona un volumen de acceso adecuado y
- 15 reduce el riesgo de taponar el movimiento del producto a través del sistema. El "volumen libre" se define como la suma de volumen intersticial y el espacio vacío (Volumen Libre = Volumen intersticial + Espacio Vacío). El volumen libre aumenta a medida que el proceso de pirólisis continúa para agotar el material de alimentación para producir un producto. Durante el calentamiento inicial, el volumen intersticial
- 20 normalmente desciende debido a la fusión o el colapso del material de alimentación durante su calentamiento. Por ejemplo, una carga de material de alimentación que contiene neumáticos enteros puede colapsarse durante su calentamiento aumentando así enormemente el espacio vacío y disminuyendo a la vez el volumen intersticial. El reactor tiene al menos un 25% de volumen libre durante el calentamiento inicial, en
- 25 algunos modos de realización al menos el 40% del volumen libre durante el calentamiento, y en un modo de realización alternativo al menos un 50% de volumen libre durante el calentamiento.

- [0024]** El volumen intersticial puede depender del tamaño de partícula del material de alimentación. El material desechado utilizado como reserva de alimentación, como los
- 30 neumáticos desechados y similares, puede triturarse en forma de trozos, gránulos, o pequeñas partículas. Esto es ventajoso para alimentar un reactor continuo. La naturaleza troceada del material que forma un lecho pirolítico también puede ser una ventaja en ciertas situaciones; p.ej., el volumen intersticial presente en la carga de dichos trozos permite una conducción térmica dentro de la carga de pirolizada. Las
- 35 partes termoplásticas fundidas de la carga así como los vapores calientes escapando pueden aumentar la transferencia de calor a los trozos, pese a que los trozos han

disminuido su área de contacto con las superficies calientes de los reactores. Sin embargo, en general, reducir de tamaño las partículas del material de alimentación a menos de 5 milímetros tiene pocas ventajas en el proceso.

[0025] Una velocidad de calentamiento efectiva puede definirse de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad de calentamiento efectivo} = [(\text{BTU/hr}) / \text{lbs}] / \text{Tiempo para la pirolisis exhaustiva}$$

Por ejemplo, 1.000 libras [453.59 gramos aprox.] de termoplástico calentado a una velocidad dada tarda X tiempo en pirolizar. 1.000 libras [453.59 gramos aprox.] de termoendurecible en el mismo reactor en las mismas condiciones tarda mucho más que X tiempo en pirolizar. El test de oscilación del ejemplo 9 abajo descrito demostró que, el material conductor del calor, (p.ej. un cable metálico,) + el material termoendurecible, pueden pirolizarse en un tiempo cercano a X. La disminución del tiempo para la pirolisis exhaustiva es debida al aumento de la velocidad efectiva de calentamiento provocada por un buen conductor del calor, como alambre de bobina o de malla.

[0026] El tiempo para la pirólisis exhaustiva comienza con la evolución de productos pirolíticos y termina con un agotamiento sustancial de los productos pirolíticos condensables. Un objetivo final basado en los no condensables no es práctico. Estas son definiciones relativas a algún control o estándar. Mientras que esta y otras definiciones similares que son teóricamente imperfectas pueden proporcionar un estándar de comparación de trabajo práctico.

[0027] El proceso pirolítico también puede describirse en términos de un flujo de calor alternativo. Por lo tanto, en un modo de realización el material de alimentación se calienta con un flujo de calor inicial por carga de área promedio de material de alimentación menor a $3,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ aproximadamente, en un modo de realización alternativo entre $7,0 \times 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ y $3,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ aproximadamente, en un modo de realización alternativo entre $0,001 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ y $1,5 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ aproximadamente, y en otro modo de realización alternativo entre $0,005 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ y $0,5 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ aproximadamente.

[0028] El proceso pirolítico arriba descrito puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica o a una baja presión, por ejemplo, menos de 550 kPa [aproximadamente 80 psig], en un modo de realización alternativo menos de 350 kPa [aproximadamente 50 psig], y en otros modos de realización alternativos menos de 100 kPa [14,7 psig aproximadamente]. La presión se debe a la generación interna de gases y puede variar a medida que la reacción pirolítica sucede.

[0029] El tiempo para la pirólisis exhaustiva comienza con la evolución de productos pirolíticos y termina con el agotamiento sustancial de los productos pirolíticos condensables. La pirólisis exhaustiva se alcanza cuando se produce un descenso repentino en la cantidad del producto líquido generado, y la temperatura de vapor normalmente coincide con un descenso de temperatura sustancial en la temperatura, por ejemplo, un descenso de temperatura de al menos 56°C [100°F] aproximadamente dentro de un periodo de tiempo de entre 10 y 15 minutos, a la vez que mantienen una velocidad de calor constante. En el modo de realización de ejemplo arriba descrito, la pirólisis exhaustiva se alcanza en aproximadamente ocho horas o menos, en un modo de realización alternativo, aproximadamente en tres horas o menos, en un modo de realización alternativo entre 15 minutos y dos horas, y en un modo de realización alternativo entre 30 minutos y 1,5 horas. La parte líquida del producto recogido durante la pirólisis exhaustiva contiene al menos un 5% más de átomos de carbono orgánico presentes en los anillos aromáticos que el número de átomos de carbono aromático presente en los anillos aromáticos del material de alimentación.

[0030] En otro modo de realización del proceso pirolítico, no existe un catalizador añadido en el reactor. El catalizador residual, sin embargo, puede encontrarse en el material de alimentación, como por ejemplo, en polímeros termoplásticos, polímeros termoendurecibles, y sus mezclas.

[0031] En los diferentes modos de realización del proceso pirolítico arriba descrito, no existe un cargador de gas añadido ni un gas diluyente presente en el reactor. Los gases portadores, como, por ejemplo, helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono, pueden estar presentes en el reactor, en caso de que el reactor sea purgado antes del calentamiento para reducir la cantidad de gas oxígeno a simples cantidades residuales, por ejemplo, menos del 1% aproximadamente de volumen de oxígeno en el reactor. El gas portador residual presente en el reactor se desplazará del reactor mediante la corriente de producto gaseoso que se desarrolla durante el proceso de pirólisis.

[0032] En otro modo de realización el proceso pirolítico también incluye recoger una corriente gaseosa que se desarrolla desde el reactor y condensar la corriente gaseosa para obtener una parte líquida del producto. Por ejemplo, el reactor puede incluir una corriente de salida de gas que tiene un condensador, u otro equipo apropiado que condensa la corriente gaseosa en una corriente líquida. Un equipo adicional, por ejemplo, intercambiadores de calor, instrumentación, catalizadores, columnas de separación y destilación y similares, pueden formar parte integrada del proceso posterior al reactor. Por ejemplo, la corriente gaseosa puede condensarse al enfriar la

corriente gaseosa a unos 80°C o menos, en un modo de realización alternativo a una temperatura igual o menor a 30°C. Además, los compuestos generados a partir de una corriente gaseosa, por ejemplo gases que contienen de uno a cuatro átomos de carbono, también puede utilizarse como una fuente de calor para encender el reactor.

5 **[0033]** El proceso pirolítico de acuerdo con los modos de realización arriba descritos pueden llevarse a cabo en un reactor discontinuo o continuo. Cuando el proceso de pirólisis se produce dentro de un reactor continuo para que el material de alimentación se transporte gradualmente a lo largo del lecho del reactor, el lecho transportado puede dividirse en una pluralidad de unidades de reactor cada una tratada como una
10 entidad separada a medida que se mueven a lo largo del lecho de reactor con cada unidad separada estando dentro del tamaño del volumen de reactor como se ha descrito arriba. Por ejemplo, el volumen del reactor interno varía entre 1,7 metros cúbicos y 113,27 metros cúbicos.

[0034] Los métodos de transferencia de calor complementarios, como por ejemplo, precalentamiento, presecado, recirculación, etc., que no se obtienen fácilmente o que quizás no sean posibles en un reactor discontinuo pueden utilizarse en un proceso continuo. Alguien entendido en la técnica comprenderá que los requisitos de calor de un proceso continuo variarán de sección en sección, es decir, se puede aplicar más calor a la sección inicial que tiene la carga completa del material de alimentación
15 cargado en comparación con una última sección donde una parte del material de alimentación ha sido pirolizada, reduciendo así la carga de área promedio del material de alimentación en la superficie calentada del reactor. De manera similar, en un reactor discontinuo, pese a que puede utilizarse una velocidad constante de calor, el flujo de calor hacia la carga aumentará a medida que se produce la pirólisis y la carga de área promedio del material de alimentación en la superficie calentada del reactor disminuye.
20

[0035] La formación de una/la capa o el lecho pirolizado/carbonado, se debe a la alta temperatura aplicada a la superficie de una vasija, esencialmente rompiendo el material de alimentación y produciendo diferentes productos de pirólisis. La profundidad del lecho pirolizado que se forma durante una reacción de pirólisis particular variará de acuerdo con parámetros como la velocidad de calor, la cantidad
30 de carga utilizada, el tipo de material en la carga, la presión, la agitación, y similares. Generalmente, una parte de la capa carbonada de la masa pirolizada puede tener un grosor de aproximadamente 10 cm. [aproximadamente 4 pulgadas] o menos, pese a que puede ser mayor.

35 **[0036]** Se ha observado que, para una velocidad de calor constante dada, la velocidad de pirólisis, es decir, la velocidad a la que los productos gaseosos se desarrollan,

normalmente no es constante. Pueden ocurrir diferentes velocidades de pirólisis y/o de tipos de productos dentro de la vasija de pirólisis. Por encima de la temperatura de activación inicial para un sistema pirolítico dado, se han observado varias mesetas de velocidad de producción y de temperatura de producción.

5 **[0037]** Generalmente, la presente invención tiende a producir mayores cantidades de compuestos orgánicos no saturados como los cicloalquilenos y compuestos aromáticos, al compararlos con los procesos pirolíticos convencionales. Los productos finales, en forma de sólido, líquido y gas, pueden utilizarse para aplicaciones comunes y convencionales. Por ejemplo, la capa carbonada del proceso puede utilizarse con
10 carbón como combustible para caldera, y una parte considerable de los líquidos condensables puede utilizarse como materia prima en la industria petroquímica.

[0038] La FIG 1 es una ilustración esquemática de un aparato reactor para llevar a cabo el proceso pirolítico de acuerdo con un ejemplo de modo de realización de la presente invención. La tolva de alimentación 10 que suministra desechos de polímero
15 a un transportador inclinado 12 que en su parte superior suministra los desechos a un tornillo de alimentación 14 desde el que se transporta a un secador giratorio 16 con una tubería de salida de los gases de combustión 18. Una esclusa de aire/bloqueo de tornillo 20 alimenta una vasija de pared multifase mostrada de manera general en 22. La vasija 22 incluye una vasija de pared interior superior 24 y una vasija de pared superior exterior 26. Existe un tubo conector vertical superior 28 entre la vasija de pared interior superior 24 y una vasija de pared interior inferior 30. La vasija de pared interior inferior 30 está rodeada por una vasija de pared exterior inferior 32, un tubo de descarga inferior 34 se extiende desde la vasija de pared interior inferior a través de la vasija de pared exterior inferior hacia un tubo de descarga horizontal con una esclusa
25 de aire 36 que descarga residuo carbonado 38. Una línea 40 se extiende desde la vasija de pared interior superior 24 a través de la vasija de pared exterior superior hasta el intercambiador de calor 42 y después a la válvula 44 y a una línea de líquido 46 para almacenar el producto y una línea de circuito de gas 48 que se extiende hasta la válvula 50 en la vasija de pared exterior inferior 32. La línea 52 se extiende desde la
30 vasija de pared interior superior 24 a través de la vasija de pared exterior superior 26 hasta el intercambiador de calor 54. La línea 56 se extiende desde la vasija de pared interior inferior 24 a través de la vasija de pared exterior inferior 32 hasta las líneas del intercambiador de calor 58, las líneas 52 y 56 se extienden respectivamente desde los intercambiadores de calor 54 y 58 hasta la válvula 60 que desvía la corriente a la línea de líquido 62 que se extiende hasta el almacén de producto. La línea del circuito de gas 64 que se extiende hasta la válvula 50 para inyectar gas en el quemador 51 que
35

lleva al espacio entre la vasija de pared exterior inferior 32 y la vasija de pared interior inferior 30. Este gas de combustión quemado continúa fluyendo hacia arriba entre la vasija de pared interior superior 24 y la vasija de pared exterior superior 26 y después pasa por la esclusa de aire o el bloqueo de tornillo 20 para calentar el material que fluye hacia abajo a través de la esclusa de aire o el bloqueo de tornillo 20. El gas de combustión caliente fluye a través de 16 y después sale por 18 precalentando el material entrante.

[0039] La presente invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

10 EJEMPLOS

Descripción de los reactores y de las fuentes de calor:

[0040] El reactor I tenía una tubería de acero inoxidable 304 de 60,96 cm por 5,08 cm de diámetro [24 pulgadas por 2 pulgadas de diámetro], con cédula 40 tapada por los extremos. Se calentó el reactor con un quemador de propano que tenía una temperatura de llama de aproximadamente 982°C [1.800°F] con un tamaño de quemador de aproximadamente 60,96 cm de largo y 5,08 cm de ancho [24 pulgadas de largo y 2 de ancho]. El reactor se construyó con dos secciones de tubería conectadas a una "T" central que proporcionaba una conexión entre los gases de pirolización y el condensador. El reactor contenía 0,455 kg [1lb] del material de alimentación y se calentó a una velocidad de 26,42 kW/kg [41.000 BTU por libra por hora].

[0041] El reactor II era una tubería de acero inoxidable 304 de 91,44 cm por 10,16 cm de diámetro [36 pulgadas, por 4 en diámetro], con cédula 40, que contenía dos bridas 150# en sus extremos cubiertas por dos bridas ciegas 150#. Un brazo lateral de 5,08 cm [2 pulgadas] estaba unido al centro de la tubería de 10,16 cm [4 pulgadas] para proporcionar una conexión entre el condensador y los gases de pirolización. El reactor contenía 4,545 kg [10 libras] del material de alimentación que se calentaba con el mismo quemador que el Reactor I, resultando en una velocidad de calentamiento de 2,642 kW/kg [4.100 BTU por libra del material de alimentación por hora].

[0042] El Reactor III era un reactor de acero inoxidable 304 de 1.514 litros [400 galones] con cabezales esféricos con una sección de 1,22 m [4 pies] de diámetro y un radio esférico de 1,22 m [4 pies] y un grosor de 0,9525 cm [3/8 pulgadas]. La cubierta del reactor tenía 0,635 cm por 1,22 m de longitud por 1,22 m de diámetro [1/4 pulgadas por 4 pies de longitud por 4 pies de diámetro]. Este reactor se calentaba con una fuente de calor de propano a unos 117,15 kW [400.000 BTU por hora] aproximadamente a una temperatura de aproximadamente 982°C [1.800°F].

[0043] El equipo estándar convencional como el intercambiador de calor (condensador), la cámara de carga y el regulador de presión para el gas de escape, se unieron a los reactores para extraer y recoger los productos. La presión interna durante las reacciones de pirólisis era baja, generalmente entre 0 y 35 kPa [de 0 a 5 psig] aproximadamente.

[0044] Todos los reactores se purgaron tres veces antes de la pirólisis al presurizar al menos a 100 kPa [15 psig] con CO₂ y después se ventilaron a presión atmosférica.

PIROLISIS DE MEZCLAS DE POLIISOPRENO / POLIESTIRENO

[0045] Una mezcla 50/50 (en peso) de cis-poliisopreno (goma Goodyear Natsyn®) conteniendo un 96+% (en peso) de cis-1,4-poliisopreno sintético, y un grado claro de perlas de poliestireno comercial se añadieron a los diferentes reactores.

Resumen de las Observaciones de los Ejemplos 1-4

[0046]

		Tiempo de inducción y duración de la pirólisis					
		Material de alimentación			Tiempo, minutos		
EJ.#	Reactor		kg	lb	Para la produc. de liq. inicial	Fin de la pirólisis ¹	Calentamiento Total
1	I	PI/PS	0,455	1	13	17	30
2	II	PI/PS	4,545	10	30	80	110
3	III	PI/PS	45,45	100	21	99	120
4	III	PI/PS	454,5	1000	27	343	370

¹El fin de la pirólisis se define como el momento durante la aplicación constante de calor a la que la temperatura de vapor cae ~56°C [100°F] o más en 10 min., y/o a la que la producción de líquido se ralentiza de manera apreciable.

EJEMPLO 1

[0047] El reactor I se cargó con 0,455 kg [1lb] de la mezcla mencionada. El tiempo de calentamiento total para la pirólisis exhaustiva fue de 30 minutos.

EJEMPLO 2

[0048] El reactor I se cargó con 4,545 kg [10lb] de la mezcla mencionada. El tiempo de calentamiento total para la pirólisis exhaustiva fue de 1 hora y 55 minutos.

EJEMPLO 3

[0049] El Reactor III se cargó con 45,455 kg [100lb] de la mezcla mencionada arriba resultando en una velocidad de calentamiento de 2,58 kW/kg [4.000 BTU por libra de material de alimentación por hora] El tiempo de calentamiento total para la pirólisis exhaustiva fue de 2 horas.

EJEMPLO 4

[0050] El Reactor III se cargó con 454,54 kg [1.000 lb] de la mezcla mencionada arriba

resultando en una velocidad de calentamiento de 0,258 kW/kg [400 BTU por libra de material de alimentación por hora] Tras aproximadamente 6 horas y 10 minutos se alcanzó la pirólisis exhaustiva.

[0051] La tabla I describe los compuestos que se encuentran en los productos líquidos producidos por cada uno de los experimentos. Los experimentos 1, 2, 3 y 4 se relacionan como restrictivos el uno con el otro mostrando cómo varían la pirólisis y sus productos a medida que los parámetros de tamaño y velocidad de calor cambian. La cantidad de aromáticos producidos muestra un aumento significativo en el proceso de la invención comparada con aquella obtenida en la técnica anterior. Se cree que el experimento 3 muestra condiciones de o cercanas a la máxima producción de aromáticos.

[0052] Es evidente por la Tabla I que se obtuvieron varios aumentos o disminuciones no esperadas de varios componentes del producto líquido así como cantidades diferentes de compuestos aromáticos totales que no están sugeridas en la técnica anterior. Por ejemplo, la cantidad de tolueno variaba entre un 4,1 y un 7,6 por ciento del peso, la cantidad de etilbenceno variaba entre un 3,2 y un 18,8 por ciento, la cantidad de (1-metiletenilo) benceno, [α -metilestireno], variaba entre un 3,8 y un 7,7 por ciento, la cantidad de estireno variaba entre un 33,2 y un 60,2 por ciento, y la cantidad de 1-metil-4-(1-metiletenilo)-ciclohexano [limonene] variaba entre un 11,2 y un 21,5 por cierto aproximadamente.

TABLA I

Pirólisis de Poliisopreno-Poliestireno				
EXPERIMENTO	1	2	3	4
Compuesto	Porcentaje pirolizado por peso			
2-buteno	0,2	0,1	0,5	0,5
3-metil-1-buteno	0,1	0,1	0,1	0,2
2-pentano	0,1	0,2	0,4	0,5
2-metil-1,3-butadieno	4,4	3,2	4,2	4,4
(1-metiletenilo) ciclopropano	0,1	0,1	0,2	0,2
1-metil-1,3-ciclopentadieno	0,1	0,1	0,2	0,1
1,5-dimetilciclopentano	0,2	0,1	0,2	0,1
2-metil-1,3-pentadieno	0,2	0,2	0,5	0,4
3-metil-1,3,5-hexatrieno	0,2	0,2	0,3	0,2
3-metil-2,4,-hexadiano	0,5	0,5	0,4	0,6
2,4,4-trimetil-2-pentano	0,1	0,1	0,1	0,1
Tolueno	4,1	5,1	5,6	7,6
1,2-dimetilciclohexano	0,2	0,2	0,1	0,2
2,3-dimetil-1,4,-hexadiano	0,2	0,2	0,3	0,3
C ₈ H ₁₂ aromático no saturado	0,1	0,1	0,1	0,1

(continúa)

Pirólisis de Poliisopreno-Poliestireno				
EXPERIMENTO	1	2	3	4
Compuesto	Porcentaje pirolizado por peso			
5 Etil Benceno	3,2	6,3	3,2	18,8
C ₉ H ₁₄ aromático no saturado	0,5	0,1	0,2	0,1
(1-metiletilo) benceno	0,3	0,7	0,6	4,9
C ₁₀ H ₁₆ aromático no saturado	0,2	0,2	0,1	0,1
Estireno	54,6	51,0	60,2	33,2
1,2-dimetil benceno	0,3	0,3	0,9	0,2
10 C ₁₀ H ₁₆ aromático no saturado	0,3	0,3	0,2	0,2
Propil Benceno	0,4	0,6	0,7	0,4
(1-metiletenilo) benceno	4,3	7,1	3,8	7,7
1-metil-5-(1-metiletenilo)-ciclohexano	4,0	0,3	0,5	0,4
4-metil-1-(1-metiletenilo)-ciclohexano	0,5	0,2	0,1	0,1
1-metil-4-(1-metiletenilo)-ciclohexano	21,5	19,0	11,2	14,1
15 3,7,7-trimetilbiciclo [4.1.0] -hept-2-ene	0,3	0,4	0,1	0,6
1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexano	0,7	0,6	0,7	0,5
2,3,6-trimetil-1,5-heptadieno	0,3	0,3	0,4	0,5
1-etil-2-metil-benceno	0,5	0,7	1,2	0,8
1-etil-3-metil-benceno	0,1	0,1	0,4	0,1
20 2-etil-1,3-dimetil-benceno	0,3	0,3	0,3	0,2
1-pentenil-benceno	0,5	0,3	0,7	0,6
1,2,3-trimetil-benceno	0,1	0,1	0,2	0,1

[0053] Resultó inesperada la producción de cantidades significativas de (1-metiletenilo)-ciclopropano, 1-metil-1,3-ciclopentadieno, 1,5-dimetilciclopentano, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,2-dimetilciclohexano, y, excepcionalmente, 3,7,7-trimetil-biciclo-[4.1.0]-hept-2-ene. También estaban presentes 3-metil-2,4-hexadieno, 2,3-dimetil-1,4-hexadieno, 2,3,6-trimetil-1,5-heptadieno y 3-metil-1,3,5-hexatrieno (un cumleno); todos presentes en todas las pruebas. Estos dienos y trienos son los precursores aparentes de la mayoría de los aromáticos.

[0054] En total, se produjeron amplias reducciones o aumentos en varios compuestos en comparación con los métodos pirolíticos previos. En particular, la recuperación de un alto porcentaje del material de alimentación como compuestos aromáticos en el producto líquido se diferencia de la técnica anterior.

[0055] Los datos mostrados en la Tabla III-A se obtuvieron de las siguientes maneras: se informa del líquido pirolizado y del residuo carbonado como peso del material recuperado dividido entre el peso del material de alimentación. El gas, como se ha afirmado, es el resto de masa/material calculado/a por la diferencia.

TABLA III-A

Pirólisis de Poliisopreno-Poliestireno				
EJEMPLO	1	2	3	4
Peso del Material de Alimentación, kg [lb]	0,454 [1]	4,545 [10]	45,45 [100]	454,5 [1000]
Líquido de pirólisis por el peso directo	91%	95,8%	92,0%	94,625%
Residuo carbonado por peso directo	1%	1,1%	1,7%	3,700%
Gas por la diferencia	8%	3,1%	6,3%	1,675%

[0056] Puede compararse la recuperación de estireno en los ejemplos 1-4 con el estireno presente en el material de alimentación. Si todo el poliestireno en el material de alimentación se transformara en estireno en el producto líquido recuperado de la pirólisis, entonces el peso del estireno recuperado debería ser igual al peso del poliestireno cargado en el material de alimentación. Este cálculo se encuentra ilustrado abajo con respecto al ejemplo 1.

% de peso del producto líquido = 91% (ver Tabla II-A)

% de peso del estireno en el producto líquido = 54,6% (ver Tabla I)

% de peso del estireno recuperado = 91% X 54,6% = 49,686%

% de peso del estireno existente en el poliestireno en el material de alimentación = 50%

[0057] Los datos para los Ejemplos se dan abajo en la Tabla IV

TABLA IV

Producción de estireno de la pirólisis de poliisopreno-poliestireno				
Estireno tratado como una especie independiente				
EJEMPLO	1	2	3	4
Poliestireno en el material de alimentación del reactor, kg [lb]	0,227 kg [0,5 lb]	2,273 kg [5,0 lb]	22,727 kg [50,0 lb]	227,27 kg [500,0 lb]
Estireno en el producto, % de peso	49,686%	48,858%	55,384%	31,455%
Diferencia con la recuperación completa de estireno, % de peso	-0,3140%	-1,1420%	5,3840%	-18,55%

[0058] El ejemplo 3 muestra una mayor salida de estireno que entrada, demostrando la conversión de isopreno. Esto innova más allá de la técnica conocida.

[0059] El aumento de aromáticos extraído de estos experimentos puede calcularse al sumar el peso de los compuestos aromáticos detectados en el producto líquido recuperado, multiplicando por el porcentaje de peso del líquido recuperado y dividiendo entre el peso conocido de la parte aromática del material de alimentación, es decir, el poliestireno. Con tal de ilustrarlo, el cálculo para el Experimento I se muestra abajo:

El material de alimentación inicial = 0,454 kg [1lb]

El producto líquido, % de peso del material de alimentación inicial = 91%

$0,454 \text{ kg} \times 0,91 = 0,413 \text{ kg}$ [0,91 lb]

% de peso de los aromáticos en el producto líquido (suma de producciones de la Tabla

5 I) = 69,7% de peso de los aromáticos en el producto líquido

$0,413 \text{ kg} \times 0,697 = 0,288 \text{ kg}$ [0,6344 lb]

Aumento en aromáticos = Peso de aromáticos en el producto líquido - peso del
aromático en el material de alimentación (es decir, el poliestireno)

$0,288 \text{ kg} - 0,227 \text{ kg} = 0,061 \text{ kg}$ [0,13427 lb]

10 % de aumento en aromáticos = aumento de peso / peso inicial

$0,061 \text{ kg} / 0,227 \text{ kg} = 13,4\%$

[0060] Los resultados de este análisis para los ejemplos del 1 al 4 se dan en la Tabla V
abajo.

15 **[0061]** Cuando el contenido aromático total del producto líquido se considera, los
ejemplos del 1 al 4 todos indicaban un mayor porcentaje de peso de los materiales
aromáticos en el producto líquido que en el poliestireno del material de alimentación. El
resto del producto líquido estaba formado por compuestos no aromáticos.

TABLA V

EJEMPLO	Producción total de la pirólisis de poliisopreno-poliestireno Porcentaje de peso de aromáticos en el producto líquido.			
	1	2	3	4
Aromáticos en el residuo pirolizado (de la Tabla I)	69,7%	73,1%	78,3%	74,8%
Total de aromáticos recuperados, % de peso	63,4%	70,0%	72,0%	70,8%
% de peso de aromáticos creados	13,4%	20,0%	22,04%	20,78%

25 **[0062]** Un método adicional de demostrar la invención es considerar únicamente la
creación de anillos aromáticos a partir de carbonos no aromáticos en el material de
alimentación. Esto distingue la invención de la técnica anterior que puede aumentar el
porcentaje de peso de los compuestos aromáticos en el producto pirolizado mediante
la alquilación de los anillos aromáticos presentes en el material de alimentación. Una
30 ilustración de un método para elaborar estas cuentas se proporciona abajo para el
Tolueno recuperado en el Ejemplo 1.

Peso de producto líquido = $0,455 \text{ kg} \times 0,91 = 0,4136 \text{ kg}$ [0,91 lb]

% de peso del Tolueno en el producto líquido = 4,31%

Peso del Tolueno en el producto líquido = $0,413 \text{ kg} \times 0,0431 = 0,01696 \text{ kg}$ [0,03731 lb]

35 Kg mol de Tolueno recuperado = $\text{Peso Tolueno} / \text{Mol Peso Tolueno} = 0,01696 \text{ kg} / 92$

$\text{g/mol} = 1,843 \times 10^{-4} \text{ kg mol} [4,055 \times 10^{-4} \text{ lb mol}]$

El benceno equivalente molar del tolueno en el producto líquido = $1,843 \times 10^{-4} \text{ kg mol X}$

Peso mol benceno = $1,843 \times 10^{-4} \text{ kg mol X } 78 = 0,01438 \text{ kg} [0,0316324 \text{ lb}]$ benceno equivalente molar

5

Muestra de cálculos para el peso molecular de Tolueno 92 Pirólisis de poliisopreno/poliestireno				
EJEMPLO	1	2	3	4
Material de alimentación total, kg [lb]	0,455 [1 lb]	4,545. [10 lb]	45,455 [100 lb]	454,55 [1.000 lb]
A - Peso líquido, kg [lb]	0,413 [0,91]	4,345 [9,58]	41,818 [92,0]	431,12 [946,25]
B - % de Tolueno (a partir de la Tabla I)	4,1	5,1	5,6	7,6
E - Peso del benceno equivalente molar, kg [lb]	0,01438 [0,0316324]	0,1883 [0,41423]	1,985 [4,3648]	27,71 [60,9714]

10

[0063] Se llevaron a cabo cálculos similares para cada especie aromática (ver Tabla II) y la suma resultante se presenta como el benceno equivalente molar. De manera alternativa, la suma completa de E es el benceno equivalente molar. Un valor esperado de benceno equivalente molar puede calcularse para el Ejemplo 1 que contiene 0,2272 kg de poliestireno:

15

$0,2272 \text{ kg de poliestireno} / 104 \text{ g/mol} = 2,185 \times 10^{-3} \text{ kmol de estireno} [4,808 \times 10^{-3} \text{ lb mol estireno}]$

20

$2,185 \times 10^{-3} \text{ kmol estireno} \times 78 \text{ g/mol benceno} = 0,1704 \text{ kg} [0,375 \text{ lb}]$ benceno equivalente molar.

[0064] El aumento de anillos aromáticos Bc.Eq. es simplemente el porcentaje de aumento entre el valor esperado y el valor actual de la prueba; p.ej., en el ejemplo 1:

25

$$100\% \times (0,47202 \div 0,375 - 1) = 25,872\% \text{ de aumento}$$

30

TABLA VI Gráfico de equivalencia del benceno				
EJEMPLO	1	2	3	4
Entrada de estireno, kg [lb]	0,227 kg [0,5 lb]	2,273 kg [5,0 lb]	22,727 kg [50,0 lb]	227,27 kg [500,0 lb]
El benceno equivalente molar Valor esperado, kg [lb]	0,1704 [,375]	1,704 [3,75]	17,04 [37,50]	170,4 [375,0]
El benceno equivalente molar Valor de la prueba, kg [lb]	0,2146 [0,47202]	2,432 [5,3512]	24,404 [53,6888]	237,639 [522,8058]
Aumento de anillos aromáticos Bc.Eq. por % de peso	25,872%	42,699%	43,170%	39,415%

35

[0065] El aumento en el peso de las especies aromáticas no se debe, en general, a la alquilación de los anillos aromáticos existentes, sino a un aumento en el número de anillos aromáticos. Se produce algún/alguna alquilación/reorganización/trastorno de los anillos aromáticos preexistentes; sin embargo, no se puede negar que una característica fundamental de la invención es que los nuevos anillos aromáticos se forman utilizando isopropeno como un material de partida. El aumento de porcentaje de los anillos aromáticos es sustancial, hasta un 43% por peso, lo que definitivamente excede los valores mostrados en la técnica conocida. Es este gran aumento en el número de anillos aromáticos, no la alquilación de anillos existentes, lo que innova mucho más allá de la técnica conocida.

PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS USADOS

[0066] Se añaden a los diferentes reactores varias cantidades de neumáticos usados según se muestran en la Tabla VIII. El tamaño del reactor, las temperaturas de calentamiento, la velocidad de entrada del calor, la purga inicial con CO₂ y similares son las mismas mostradas arriba con referencia a los reactores I - III. Los reactores en los ejemplos 5-8 se cargaron con neumáticos triturados que no contenían ningún alambre de malla ni de bobina. El reactor III en el ejemplo 9 se cargó con neumáticos usados completos. El puerto de carga del reactor limitaba los neumáticos a aquellos de llanta menor a 14 pulgadas. Las observaciones de los experimentos se resumen en la Tabla VIII.

Tabla VIII

Resumen de los datos de los Ejemplos 5-9 Tiempo de inducción y de duración de la pirólisis							
		Material de alimentación			Tiempo, minutos		
EJ. #	Reactor		kg	lb	Para la produc. de liq. inicial	Fin de la pirólisis ¹	Calentamiento Total
5	I	Trozo de neumático ²	0,455	1	12	14	26
6	II	Trozo de neumático 2	4,545	10	38	67	105
7	III	Trozo de neumático 2	45,455	100	35	115	150
8	III	Trozo de neumático 2	454,5	1000	80	>>520 ⁴	>>600 ⁴
9	III	Neumático completo 3	136,4	300	NM	NM	~150-200
NM = No Medido ¹ El fin de la pirólisis se define como el momento en el que la temperatura de vapor cae ~100 °F [56°C] en 10 min., y/o la producción de líquido se ralentiza de manera apreciable. ² Neumáticos triturados sin alambre de bobina o de malla. Tamaño promedio ~ 2 cm. ³ Neumáticos completos de 13 y 14 pulgadas con el alambre de bobina o de malla intacto. ⁴ La pirólisis no llegó al Fin de pirólisis debido al exceso de tiempo del experimento.							

[0067] El ejemplo 9 se llevó a cabo como un test de oscilación anterior a la elaboración de los ejemplos 8 para estimar la cantidad de propano que se necesitaría para el test de 454,5 kg. El reactor III se cargó con 136,36 kg [300lb] de neumáticos completos, que incluían alambre de malla y de bobina, que se pirolizaron. La velocidad de calentamiento era de 0,86 kW/kg [1333 BTU/lb·hr]. El test se elaboró a una velocidad inesperada, aproximadamente en dos horas. No se recogieron datos a tiempo para el primer producto líquido, para el fin de la pirólisis ni para la composición del líquido.

[0068] Después, se llevó a cabo el test de 454,5 kg [1000 lb], utilizando el material de alimentación de neumáticos triturados libres de alambre. La pirólisis exhaustiva no se pudo alcanzar en un tiempo razonable, es decir, fue mayor a 10 horas. El test terminó debido al agotamiento del combustible, pese a que se produjeron de 5 a 10 cc/min del producto líquido. La masa pirolizada recuperada, 324,77 kg [714,5 lbs], se encontraba en capas tipo cebolla formada por una capa exterior carbonizada de 103,64 kg [228 lbs], una intermedia fusionada, una capa similar al asfalto de 58,41 kg [128,5 lbs], y un núcleo interior de 143,18 kg [315 lbs], que había sido encapsulado por la capa de asfalto. La temperatura máxima experimentada en el núcleo fue tan moderada que el alambre del neumático no se desenrolló. El fracaso al conducir calor al núcleo de los 454,5 kg [1000 lbs] del material de alimentación de neumáticos triturados, con alambre de bobina o de malla, fue inesperado así como la encapsulación completa del centro de masa.

TABLA II

Pirólisis de neumático			
EXPERIMENTO	5	6	7
Compuesto	Porcentaje pirolizado por peso		
Etil Benceno	5,9	10,0	10,0
Bencenonitrilo	1,4	2,8	2,0
(1-metiletenilo) benceno	2,5	1,0	2,9
Estireno	10,1	5,1	6,3
Xilenos	1,6	2,0	4,3
Propil Benceno	1,2	1,6	1,4
Etilmetil Benceno	2,0	3,7	4,2
Trimetil benceno	1,9	2,1	3,4
2-etil-1,3-dimetil benceno	0,9	1,5	1,3
Benceno	5,9	6,5	6,7
Tolueno	11,1	14,3	13,5
4-Metil-1-Pentano	0,8	0	0

(continúa)

Pirólisis de neumático			
EXPERIMENTO	5	6	7
Compuesto	Porcentaje pirolizado por peso		
5 1-Buteno	1,9	0,3	0,3
3-Metil-1-Buteno	0,8	0	0
2-Pentano	1,1	0,6	0,7
Ciclopentano	0,4	0,4	0,5
3-Metil-1,3-Butadieno	3,8	1,8	1,6
3,3 Dimetil Ciclobuteno	0,9	0,9	1,0
10 1,3-Butadieno	0,4	0	0
Ciclohexano	1,1	0	0
4-Metil Ciclopentano	1,3	1,2	1,6
3-Metil-2, 4-Hexadiano	0,6	1,2	1,1
1, 3, 5-Hexatrieno	0	0,3	0,4
15 1, 4-Ciclohexadiano	0,4	0	0
1, 2-Dimetilciclohexano	0,5	0,5	0,5
3, 3-Dimetil-1-Buteno	1,1	0	1,2
2,4-Hexadiano-1-OL	0,7	0,8	0,8
5-Metil-2, 4-Hexadiano	1,2	1,3	1,1
3-Pentano-2-uno	1,1	0	0
20 3, 4, 4-Trimetil-2-Pentano	0	1,0	1,2
Ácido fórmico Heptilester	1,4	0	0
Heptano	0,6	0,9	0,8
2-Metil-2, 4-Hexadiano	1,5	0	0
2-Cloro-2-Metil Propano	1,1	1,0	1,2
4-Etenilciclohexano	3,0	2,6	2,6
25 Etenilciclohexano	0,6	0,6	0,5
1-Clorohexano	0,5	0	0
2-Octano	0	0	0,4
1-Octano	0,5	0	0
1-Metil-4-(1-Metiletenil)-Ciclohexano	15,9	15,0	7,7
30 1-Butil-2-Etilciclopropano	0,6	0,9	0,5
1, 7, 7-Trimetilbicio[2.2.1]-Hept-2-ene	3,3	4,2	0
2,3,6-Trimetil-1,5-Heptadieno	1,2	1,7	1,3
1,2,3-Trimetilciclopropano	0,7	0	0
3-Cloro-1-Propinil-Ciclohexano	0,4	0	0
2,2,4-Trimetil-3-Pentano-1-ol	0,9	1,1	0
2-Dimetilciclohexano	1,1	1,4	1,3
35 2,4,4-Trimetil-1-Pentano	0,6	0,5	0,3

[0069] Como se indica en la Tabla II, la pirólisis de los restos de goma produjo una cantidad significativa de compuestos aromáticos. Puesto que los neumáticos triturados constituyen el mayor producto residual de los Estados Unidos, la presente invención tiene un gran potencial para reducir el almacenamiento de dichos neumáticos y convertirlos en un recurso útil.

[0070] Ya que la composición exacta del material de alimentación de neumático no se conocía, es decir, la proporción aromática vs. no aromática del material de alimentación era desconocida, la producción de materiales aromáticos mediante el proceso de la invención se comparó con un ejemplo reconocido de la técnica anterior.

La investigación #7302 de la Oficina Estadounidense de Minas publica una pirólisis de neumático que produce una media de 128,3 litros [33,9 galones] de aromáticos por tonelada (ver página 10, Heavy Oils). Asumamos una densidad de 0,9 para el aceite aromático, un número generoso. Así, 0,9 por 8 lb/gal es igual a 7,2 lb/gal por 33,9 gal/ton que equivale a 244,08 lb/ton de aromáticos. 244,08 dividido entre 2000 equivale a un 12,2%, producción media aromática por peso.

[0071] Los cálculos similares a aquellos arriba mencionados (ver Tabla V) se llevaron a cabo para los valores medidos para los Ejemplos 5, 6 y 7 (Ver Tabla III-B). Se publica una comparación de estos resultados mostrando la producción total de compuestos aromáticos en la Tabla III-C con el valor arriba calculado por el estudio de la Oficina de Minas. Las producciones para los ejemplos de esta invención son aproximadamente el doble de las adquiridas por el estudio de la Oficina de Minas.

TABLA III-B

Pirólisis de neumático				
EJEMPLO	5	6	7	8
Material de alimentación, kg [lb]	0,454 [1]	4,545 [10]	45,45 [100]	454,5 [1000]
Líquido pirolizado por peso directo	46%	38,6%	41,5%	NA
Residuo carbonado por peso directo	38%	50,6%	44,5%	NA
Gas por diferencia	16%	10,8%	14,0%	NA
Aromáticos en el residuo pirolizado (Tabla II)	43,0%	52,5%	56,0%	NA

TABLA III-C

EJEMPLO	5	6	7	Oficina Estadounidense de
% de aromáticos por peso	19,78%	20,27%	23,24%	12,2%

[0072] Es apreciable que se ha descrito un proceso para pirolizar hidrocarburos y particularmente restos de plástico o goma en el que existe un cantidad aumentada de

aromáticos en el material de salida en comparación con los materiales de entrada. También debería apreciarse que el proceso ha sido descrito para la pirólisis de un polímero de alimentación almacenado con una gran variedad de polímeros que incluye gomas, así como pulpa de celulosa y neumáticos de automóvil y plásticos incluyendo

5 carcacas de ordenador, disquetes y placas de circuitos así como pinturas, tintes, adhesivos y cantidades limitadas de polivinilcloruro pueden incluirse en el almacén de alimentación. Por consiguiente, un proceso sólido se aprovecha para eliminar o minimizar los altos costes de las operaciones de manejo y preclasificación del almacén de alimentación.

10 **[0073]** A pesar de que la presente invención se ha descrito en conexión con los modos de realización preferidos de la Figura 1, debe entenderse que otros modos de realización similares puede utilizarse o que pueden realizarse modificaciones y adiciones al modo de realización descrito para llevar a cabo la misma función de la presente invención sin desviarse de ella. Por lo tanto, la presente invención no debería

15 limitar a ningún modo de realización en particular, sino construirse dentro del alcance y ámbito de acuerdo con la lectura de las reivindicaciones adjuntas.

Tabla VII Datos de velocidad de calentamiento/encendido						
Para poliestireno-poliisopreno y neumáticos						
EJEMPLO		1 [5]	2 [4]	3 [5]	9	6 [8]
20	A Velocidad de encendido, kW	12,01	12,01	117,15	117,15	117,15
	BTU/h	41.000	41.000	400.000	400.000	400.000
	B Polímero del material de alimentación, kg	0,455	4,545	45,455	136,364	454,545
	lb	1	10	100	300	1000
25	C Peso del reactor, kg	4,55	45,45	681,80	681,80	681,80
	lb	10	100	1500	1500	1500
	D carga kW/kg	26,42	2,64	2,58	0,86	0,26
	BTU/lb carga·h	41000	4100	4000	1333	400
	E total kW/kg	2,399	0,240	0,161	0,143	0,103
	BTU/lb total·h	3727	373	250	222	160
30	F Área calentada, m ²	0,05	0,15	1,21	1,21	1,21
	pies ²	0,52	1,57	13,00	13,00	13,00
	G Carga de polímero, kg/m ²	9,34	31,15	37,64	112,91	375,66
	lb/pies ²	1,91	6,37	7,69	23,08	76,92
35	H kW·m ² /kg ²	2,82709	0,08481	0,06848	0,00761	0,00069
	(BTU/lb carga·h)/(lb carga/pies ²)	21467,55	644,03	520,00	57,78	5,20
	I (kW/kg total)/(kg carga/m ²)	0,25678	0,00771	0,00428	0,00127	0,00027
	(BTU/lb total·hr)/(lb carga/pies ²)	1951,595	58,548	32,500	9,630	2,080
	J Flujo de calor kW/m ²	246,85	82,28	97,00	97,00	96,82
	BTU/pies ² ·h	78304	26101	30769	30769	30769
D=A/B		E=A/(B+C)		G=B/F H=D/G		
		I=E/G		J=D·G		

Reivindicaciones

1. Un proceso para pirolizar material hidrocarbonado, el proceso comprendiendo los pasos de:
 - 5 la carga de un reactor con un material de alimentación que comprende un material hidrocarbonado;
 - el calentamiento del material de alimentación;
 - la recuperación del producto proveniente del reactor:
 - en el que el reactor es anaeróbico en funcionamiento, lo que significa que el
 - 10 reactor contiene menos del 3% en volumen de oxígeno basado en el volumen interno del reactor durante el calentamiento inicial, que se obtiene al purgarlo tres veces antes de la pirólisis presurizando a 100 kPa con CO₂ y después evacuando a presión atmosférica; y
 - en el que al menos un 5% de los átomos de carbono orgánico que no están
 - 15 presentes en el anillo aromático de un compuesto del material de alimentación están presentes en el anillo aromático de un compuesto en una parte líquida del producto.
2. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que al menos un 40% de los átomos de carbono orgánico del material de alimentación son átomos de carbono
- 20 no presentes en los anillos aromáticos.
3. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor tiene al menos un 25% de volumen libre durante el calentamiento inicial.
4. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie media de carga del material de alimentación sobre la superficie
- 25 calentada del reactor durante el calentamiento inicial varía entre 9,0 kg/m² y 400 kg/m².
5. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que no existe un gas portador o gas diluyente añadido en el reactor.
6. El proceso pirolítico de cualquier reivindicación anterior, en el que el material
- 30 hidrocarbonado comprende compuestos seleccionados del grupo formado por: polímeros termoplásticos, polímeros termoendurecibles y sus combinaciones.
7. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de alimentación comprende al menos sustancialmente un 70% del peso del material hidrocarbonado, en el que el material hidrocarbonado incluye al
- 35 menos dos composiciones distintas.

8. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo además:
la recuperación del producto en forma de una corriente gaseosa desde el reactor;
la condensación de la corriente gaseosa para obtener la parte líquida del producto;
y el enfriamiento de la corriente líquida a una temperatura de 80°C o menos.
9. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de alimentación comprende hasta el 25% del peso de metal.
10. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de alimentación es una mezcla aleatoria de materiales de alimentación.
11. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el flujo de calor inicial por superficie de carga media de material de alimentación varía entre 0,001 kW·m²/kg² a 1,5 kW·m²/kg².
12. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que:
el proceso es continuo; y
el reactor comprende una pluralidad de unidades de reactor, cada una de las unidades de reactor teniendo un volumen interno que varía entre 1,7 metros cúbicos y 113,27 metros cúbicos.
13. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que el reactor tiene menos de un 2% de volumen de oxígeno durante el calentamiento inicial.
14. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que el reactor contiene entre un 0,01% a un 1% de volumen de oxígeno durante el calentamiento inicial.
15. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que el reactor tiene un volumen interno mayor que 1,7 metros cúbicos.
16. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que el flujo de calor inicial por superficie de carga media del material de alimentación varía entre 7×10^{-4} kW·m²/kg² to 3.0 kW·m²/kg².
17. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que no existe un catalizador añadido en el reactor.
18. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que el material de alimentación se agita durante el calentamiento.
19. El proceso pirolítico de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 17, en el que el material de alimentación se calienta a una velocidad de entrada de calor

por unidad de masa del material de alimentación que varía entre 0,232 MJ/kg/h y 11,62 MJ/kg/h.

20. El proceso pirolítico de la reivindicación 1, en el que el reactor comprende:

5 una fase superior que comprende:

una vasija de pared interior superior inclinada con una entrada superior de material y una salida inferior de material; y

una vasija de pared superior exterior con un medio de salida superior de gas y un medio de entrada inferior de gas y rodeando la vasija de pared interior superior

10 se interpone un espacio de transporte de gas entre dicha vasija de pared interior y dicha vasija de pared exterior;

una fase inferior comprendiendo:

una vasija de pared interior superior inclinada con una entrada superior de material conectada a la salida inferior de material de la vasija de pared interior superior y una salida inferior de material;

15 una vasija de pared inferior exterior con un medio de salida de gas superior y conectada al medio de entrada inferior de gas de la vasija de pared exterior superior y rodeando la vasija pared interior inferior para interponer un espacio de transporte de gas entre dicha vasija de pared interior y dicha vasija de pared exterior; y

20 un calentador situado en la fase inferior.

21. El proceso pirolítico de la reivindicación 20, en el que un medio de transporte de gas se extiende desde la vasija de pared interior superior hasta el calentador y un medio de transporte de gas se extiende desde la vasija de pared interior inferior hasta el calentador, estando la vasija de pared interior superior y la vasija de pared interior inferior inclinadas en direcciones opuestas.

25

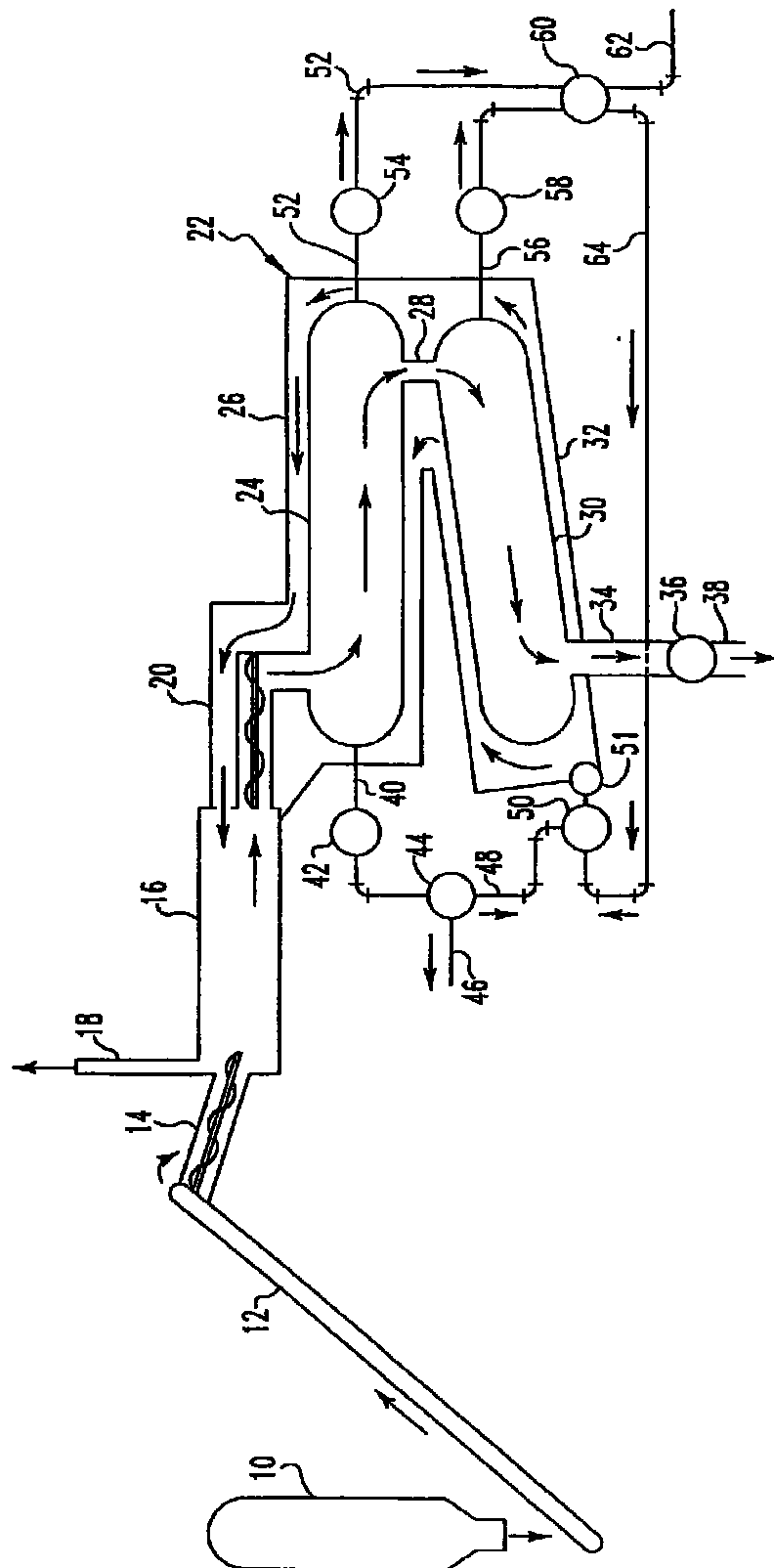


FIG. 1