

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 070**

51 Int. Cl.:

**C10G 1/10** (2006.01)

**C10G 15/08** (2006.01)

**C10B 53/07** (2006.01)

**C10B 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2012 PCT/IB2012/050748**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12110991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2012 E 12718345 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2675871**

54 Título: **Producción de hidrocarburos a partir de pirólisis de neumáticos**

30 Prioridad:

**18.02.2011 IT FI20110030**

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

**09.05.2019**

73 Titular/es:

**TYREBIRTH S.R.L. (100.0%)  
Via Sacco e Vanzetti 17  
50145 Firenze, IT**

72 Inventor/es:

**FREDIANI, PIERO;  
ROSI, LUCA;  
FREDIANI, MARCO;  
UNDRI, ANDREA;  
OCCHIALINI, SILVIO y  
MEINI, STEFANO**

74 Agente/Representante:

**RUO , Alessandro**

ES 2 712 070 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).

**DESCRIPCIÓN**

Producción de hidrocarburos a partir de pirólisis de neumáticos

**5 Campo de la invención**

**[0001]** La presente invención se refiere al campo de los métodos de reciclaje de materiales plásticos, en particular al reciclaje de neumáticos.

**10 Estado de la técnica**

**[0002]** En 2008, se cambiaron en Italia 4,1 x 10<sup>5</sup> toneladas de neumáticos a automóviles y vehículos de motor para ser reciclados.

**15 [0003]** Las características y cantidades de los neumáticos para el desguace que se producen al año crean un grave problema con respecto a su eliminación.

**20 [0004]** En Italia, con la introducción de regulaciones sobre vertederos, el Decreto Legislativo N° 36/2003, de conformidad con la Directiva Europea N° 31/1999 prohíbe la eliminación de neumáticos en vertederos a partir de julio de 2003. Excluye los neumáticos para bicicletas y los neumáticos exteriores de un diámetro superior a 1.400 mm. A partir de julio de 2006, también se prohibió el vertido de neumáticos para el desguace triturados, al tiempo que se mantuvieron como válidas las excepciones que se han mencionado. La denominación neumáticos para el desguace se introduce en la legislación italiana con la abreviatura PFU (*pneumatici fuori uso*).

**25 [0005]** El manejo de estas grandes cantidades de residuos es un problema medioambiental de enormes proporciones que ha requerido y requiere un considerable esfuerzo científico y tecnológico para el desarrollo de sistemas eficaces para el reciclaje y la eliminación de estos residuos.

**30 [0006]** En 2008, se restauró el 12% de los PFU y se intentó la recuperación de un porcentaje análogo del material que constituye el neumático.

**35 [0007]** Cuando la reutilización y restauración no es factible, el PFU, entero o cortado, en forma fragmentada o prensada, puede emplearse en trabajos de ingeniería para muchas aplicaciones, tales como: carreteras (asfaltos, donde los gránulos mejoran la resistencia mecánica, reducen el ruido y eliminan el fenómeno del aquaplaning); el metro y los tranvías (para la producción de artículos anti-vibrantes), mobiliario urbano (bordillos para arriates, bolardos, carriles para bicicletas, estacionamiento, parques infantiles), deportes (canchas de fútbol de césped artificial, suelos deportivos para pistas de atletismo).

**40 [0008]** En Italia, el 19% de los PFU se elimina a través de procesos de tratamiento térmico, principalmente, para la recuperación de su contenido energético. A continuación, se citan algunos de los procesos tecnológicos de eliminación que emplean tratamientos térmicos:

- Incineración (incluso en incineradoras de residuos sólidos municipales).
- Como suministro en hornos de cemento u hornos para la producción de vapor.
- 45** - Pirólisis.

**50 [0009]** En los últimos años, se ha dirigido la atención hacia los procesos de "pirólisis" de PFU y, más generalmente, para los materiales poliméricos para desguace y ha crecido de manera tangible. La bibliografía científica sobre esta materia es extensa en el momento actual y está redactada por autores muy importantes en el campo de la química pura y aplicada. El proceso de pirólisis consiste en calentar la carga, bajo un fuerte defecto o ausencia de oxígeno, a temperaturas de 250 a 1.000 °C. Los materiales que forman el PFU sufren una degradación térmica, dando lugar a un residuo sólido (de naturaleza de carbono), un producto líquido (aceite de pirólisis) y una mezcla de productos gaseosos, en proporciones variables dependiendo de las condiciones de funcionamiento. Los productos de pirólisis pueden utilizarse a su vez como energía para plantas que utilizan procesos de combustión, pero es mucho más atractiva la posibilidad de emplearlos como materias primas secundarias para otros procesos (por ejemplo, pueden introducirse los aceites de pirólisis como energía en una refinería de petróleo). A pesar de que actualmente se trata de aplicaciones marginales, los procesos de pirólisis son soluciones prometedoras tanto desde el punto de vista de la eliminación de PFU como para la recuperación de los materiales que los constituyen. La patente estadounidense US 2007/0131591 divulga un proceso para pirólisis de neumáticos.

**60 [0010]** La presente solicitud de patente se refiere a la investigación de métodos nuevos y más eficientes para el reciclaje y la reutilización de materiales plásticos y neumáticos para el desguace, que tiene como primer objetivo la producción de hidrocarburos.

[0011] La mayor parte de las investigaciones se han llevado a cabo a escala de laboratorio o en una planta piloto, ya que la disponibilidad de procesos comerciales de pirólisis de PFU, en particular con MW, sigue siendo muy limitada.

5 [0012] El proceso de pirólisis PFU se lleva a cabo generalmente en un intervalo de temperaturas comprendido entre 250 °C y 1.000 °C y, es altamente endotérmico, con una absorción de energía típica de 4,0 a 5,7 MJ/kg de caucho (Piskorz, et al 1999). El compuesto del neumático, tal como ya se ha mencionado, se descompone y se convierte en productos con un peso molecular más bajo (generalmente una mezcla gaseosa y un líquido) y un residuo sólido, que consiste principalmente en carbono, cenizas inorgánicas y materiales estructurales no volátiles (acero).

10 [0013] La mezcla gaseosa, compuesta principalmente por H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y butanos, se caracteriza por una buena energía calorífica (68 a 84 MJ/m<sup>3</sup>) (De Marco Rodríguez, et al. 2001) y puede utilizarse como combustible en el proceso de pirólisis del mismo, o como fuente de energía en otros procesos (Kyari, Cunliffe y Williams 2005).

15 [0014] El producto líquido se considera el más interesante: es una mezcla compleja de compuestos orgánicos que se pueden usar directamente como combustible, como suministro en una refinería de petróleo o como un recurso para aislar los compuestos prevalentes (hidrocarburos aromáticos de un solo anillo y limoneno).

20 [0015] El residuo sólido consiste sustancialmente en carbono (carbono negro) y en cargadores de minerales, y se puede usar como artículo de refuerzo en la industria de los neumáticos (en sustitución de carbón negro virgen), como el carbón activado (adsorbente) o como combustible sin humo.

25 [0016] A pesar de la variabilidad en la composición química de un compuesto de neumático, dependiendo de la marca y el modelo, la cantidad relativa de cada producto (gas, líquido, sólido) al final del proceso de pirólisis no se ve afectada de manera decisiva por la calidad de la carga, pero depende de factores del proceso, como la temperatura, la presión, la velocidad de calentamiento, el tamaño de las partículas, etc. La temperatura de reacción en un proceso de pirólisis PFU es el factor más influyente. Es evidente que las tecnologías de calentamiento de la carga, además de determinar el diseño de la planta, desempeñan un papel central con respecto a la cantidad y calidad de los productos obtenidos. A partir del análisis de la bibliografía de patentes científicas y no patentes sobre el proceso de pirólisis PFU, queda demostrado que las tecnologías de calentamiento de la carga de mayor interés y de más amplia aplicación son esencialmente tres:

- Calentamiento indirecto
- Calentamiento directo
- 35 • Calentamiento por microondas

[0017] Muchos autores han estudiado exhaustivamente la variabilidad de los productos que se pueden obtener, por lo que se refiere al rendimiento, con el calentamiento por inducción PFU. La fracción líquida es el producto de la pirólisis de PFU que se considera más importante en la industria, de modo que, en gran medida, la investigación se ha centrado en el desarrollo de procesos en los que el rendimiento en la fase condensable es máximo. Muchos autores coinciden en que el rendimiento máximo de aceite se encuentra en el intervalo de 40 a 58 % en peso, cuando el proceso se lleva a cabo a un intervalo de 450 a 550 °C. Al disminuir el tiempo de permanencia de la carga en el reactor, el rendimiento en la fase líquida aumenta, ya que con un tiempo de permanencia en el reactor elevado se producen procesos de craqueo que aumentan el rendimiento en los productos gaseosos y sólidos. La cantidad de aceite disminuye con el aumento del proceso de temperatura y su rendimiento es siempre más alto en una atmósfera inerte (nitrógeno), al tiempo que se reduce en procesos que se llevan a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno (se supone que el oxígeno causa la oxidación parcial del aceite con compuestos volátiles (CO<sub>2</sub> - CO). En general, entre los parámetros más importantes que deben considerarse para optimizar el rendimiento de los productos líquidos, está la velocidad de calentamiento de la carga (que, en algunas plantas, pero no en la pirólisis convencional, puede alcanzar incluso 1.000 °C/min) y el posible enfriamiento rápido de los vapores formados (apagado). Un calentamiento rápido seguido de un enfriamiento igualmente rápido podría hacer que los productos condensables se enfriaran antes de su craqueo, en productos gaseosos. Los resultados notificados en la bibliografía, en relación con el porcentaje de composición de los productos de pirólisis en función de la temperatura, no son congruentes entre sí. Las fracciones líquidas aparecen como mezclas complejas de compuestos orgánicos comprendidos entre C<sub>6</sub> y C<sub>24</sub>, cuya composición se caracteriza generalmente por análisis CG-EM y se puede citar a modo de ejemplo MF Laresgoiti, et al., 2004, que han caracterizado por GC el contenido de las fracciones líquidas obtenidas a través de experimentos de pirólisis realizados en un autoclave con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, con variación de la temperatura final (300 a 700 °C). Las variaciones en la composición no son demasiado amplias en función de la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento de pirólisis. Las sustancias predominantes son tolueno, xileno, limoneno, benceno, etc., e hidrocarburos con un valor comercial moderado. Las mezclas también contienen estireno, etil benceno, indeno e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Sin embargo, como señalan los autores, el porcentaje de cada sustancia es absolutamente muy baja y están presentes pocas sustancias con porcentajes superiores a 1 %: por lo tanto es evidente que el aislamiento de hidrocarburos simples, incluso aunque sean de un alto valor, no es una opción económicamente viable.

65

5 **[0018]** La destilación de los aceites de pirólisis de PFU conlleva la obtención de al menos dos fracciones con características que pueden referirse a productos derivados del petróleo comúnmente disponibles en el mercado: el componente más volátil (hasta un 30 % en peso) se caracteriza por puntos de ebullición comprendidos dentro del intervalo De 70 a 210 °C, una característica de los conductos de gas comerciales (De Marco Rodríguez, et al. 2001). Aproximadamente el 60 % del aceite de pirólisis se caracteriza en cambio por puntos de ebullición comprendidos dentro del intervalo de 150 a 370 °C, un intervalo característico del aceite diésel o naftas pesadas. La energía calorífica (De Marco Rodríguez, et al. 2001) de la fracción líquida es de 43,11 a 44,78 MJ/Kg, por lo tanto, incluso mejor que la del fueloil comercial.

10 **[0019]** En los últimos años, la tecnología de calentamiento por microondas (MW) se ha extendido con mucha rapidez tanto en las estructuras de laboratorio como en la industria. Los reactores MW constituyen una sólida alternativa a los métodos de calentamiento tradicionales, frente a los cuales ofrece algunas ventajas innegables:

- 15
- Calentamiento uniforme del material.
  - Calentamiento eficiente y alto rendimiento energético.
  - Calentamiento rápido.
  - Selectividad (solo algunos materiales absorben microondas).

20 **[0020]** Sin embargo, las principales desventajas son las siguientes:

- Consumo inevitable de electricidad.
- Dificultad para controlar la temperatura (no se pueden usar termopares ni termómetros)
- Selectividad (solo algunos materiales absorben microondas).

25 **[0021]** La presencia de un material capaz de absorber las microondas es esencial en una carga sometida a un tratamiento de pirólisis con calentamiento por microondas.

30 **[0022]** Los PFU, debido a su contenido de negro de carbón (al menos el 25 % en peso de la masa del producto terminado), son por lo tanto los candidatos ideales para los procesos de pirólisis que hacen uso del calentamiento por microondas. El negro de carbón es un material que, en los neumáticos sometidos a tratamiento, absorbe las microondas y transmite calor al componente pirolizable, que constituye el compuesto.

35 **[0023]** La selección del desarrollo de un proceso de pirólisis PFU utilizando calentamiento por microondas se basa sustancialmente en dos ventajas más con respecto a las señaladas anteriormente:

- Pueden enviarse a tratamiento los neumáticos completos sin grandes problemas de administración de calor (siendo el caucho es un mal conductor, un proceso indirecto de calentamiento no sería muy eficiente en la transferencia de calor a piezas de grandes tamaños).
- La eficiencia en el calentamiento y la mejor eficiencia energética se traducen en una menor duración del tratamiento, con el consiguiente aumento de la productividad de la planta y la reducción (al menos con respecto a la transferencia de calor) de los costes totales.

45 **[0024]** A pesar de que algunas empresas ya han desarrollado tecnologías de pirólisis por microondas, al menos a escala de laboratorio o en planta piloto, es necesario aclarar que la influencia de los fenómenos no térmicos en la velocidad y la eficiencia de las reacciones o procesos que utilizan el calentamiento por microondas se contempla hoy en día como un tema controvertido: de hecho, según el estado actual del conocimiento no está claro si los cambios en las propiedades de los productos obtenidos y en el tiempo de reacción dependen solo de la velocidad y la uniformidad del calentamiento garantizado por las tecnologías MW. Por otra parte, hasta donde llega el conocimiento del solicitante, actualmente, en el estado de la técnica, no se conocen estudios que permitan comprender cuáles son las condiciones del proceso o las configuraciones experimentales que podrían permitir un rendimiento modular y/o la calidad de los productos obtenidos a través de la pirólisis de PFU MW.

55 **[0025]** En este contexto, la búsqueda de métodos de reciclaje y reutilización siempre nuevos y más eficientes de neumáticos para desguace es parte de la presente solicitud de patente que tiene como primer objetivo la producción de hidrocarburos propuesta. El propósito de la presente invención es proporcionar un proceso de pirólisis por microondas para la conversión de neumáticos en productos sólidos, líquidos y gaseosos que puedan encontrar un nuevo uso en diversos sectores industriales: desde la producción de energía eléctrica para combustión hasta la síntesis de materiales plásticos por polimerización. En particular, para obtener productos líquidos de alto valor añadido (caracterizados cualitativamente) para su uso, posiblemente incluso directo, como fracciones de petróleo, o para la extracción de sus componentes principales (por ejemplo, limoneno y BTX):

65

**Definiciones y abreviaturas****[0026]**

$$V_{M\%} = 100 \frac{(M - M_r) * M^{-1}}{t}$$

5 en donde M es la masa total sometida al proceso de pirólisis; Mr es la masa residual en el reactor de pirólisis; t es la duración del experimento de pirólisis.

$V_{M \text{ risc}}$ : La velocidad de calentamiento media de la masa sometida a pirólisis.

$$V_{M \text{ risc}} = \frac{T_f - T_i}{t}$$

10 en donde  $T_f$  y  $T_i$  son las temperaturas final e inicial del proceso de pirólisis y t es la duración del experimento.

**Sumario de la invención**

15

**[0027]** La presente invención se define en la reivindicación 1.

20

**[0028]** Desde un punto de vista macroscópico, los aceites obtenidos a través del proceso de la invención tienen un aspecto amarillo pajizo y son transparentes, mientras que los obtenidos en condiciones diferentes a las del proceso de la invención tienen un aspecto de color marrón y son turbios, pero sobre todo su contenido de hidrocarburos, con puntos de ebullición inferiores o iguales a 265 °C, no es superior a 30-40% en peso de la fracción líquida recogida.

25

**[0029]** Los aceites obtenidos a través del proceso de la invención se pueden utilizar para recuperar, a través de un refinado posterior, materias primas como limoneno, benceno, tolueno, xileno u otros hidrocarburos predominantes en el mismo. En realidad, los aceites obtenidos a través del proceso de la invención podrían utilizarse directamente como combustible para vehículos de motor, o mezclarse con combustibles comerciales.

**Breve descripción de las figuras**

30

**[0030]**

Figura 1 - Aparato experimental con fraccionamiento (Configuración A) utilizado para la pirólisis de fragmentos de neumáticos.

Figura 2 - Aparato experimental (Configuración B) utilizado para la pirólisis de fragmentos de neumáticos.

35

**Descripción detallada de la invención**

40

**[0031]** Los aceites de pirólisis que se pueden obtener a través del proceso de acuerdo con la presente invención también tienen PCS y PCI entre 40 y 47 MJ/kg; viscosidad entre 0,50 y 0,80 cps; densidad inferior o igual a 0,900gr/cm<sup>3</sup>.

45

**[0032]** Preferentemente, la densidad de los aceites de pirólisis obtenidos a través del proceso es inferior a 0,850 gr/cm<sup>3</sup> y la viscosidad está comprendida entre 0,50 y 3,40 cps.

50

**[0033]** Se ha observado sorprendentemente que al operar de acuerdo con la configuración (A) (es decir, al fraccionar los vapores en la salida del horno antes de condensarlos) es posible obtener aceites de pirólisis con un contenido de azufre de < 1 % en peso y una fracción de hidrocarburos destilables comprendidos entre 20 y 220 °C más del 60 % en peso, incluso cuando se ajusta el suministro del MW a un nivel de energía como para obtener un  $V_{M\%}$  superior a 0,4/min y/o una velocidad de calentamiento media ( $V_{M \text{ risc}}$ ) superior a 5 °C/min.

55

**[0034]** Preferentemente, se utilizan uno o más generadores que funcionan a una frecuencia de 2,45 GHz para el suministro de MW.

60

**[0035]** Se divulga un proceso de tipo (A) gracias al cual es posible suministrar MW a una energía máxima (p.ej.,  $V_{M\%}$  superior a 1.0 min<sup>-1</sup> o  $V_{M \text{ risc}}$  superior a 10 °C/min) o mejor aún, a un nivel de energía tal como para obtener una  $V_{M\%}$  comprendida entre 0,4 y 1,1 min<sup>-1</sup> y/o una velocidad de calentamiento media ( $V_{M \text{ risc}}$ ) comprendida entre 5 y 15 °C/min. Al operar en estas condiciones y en presencia de un sistema de fraccionamiento (Configuración A, Figura 1), fue posible obtener aceites de pirólisis cuya fracción destilable comprendida entre 20 y 200 °C es realmente superior a 70 % en peso y que contienen limoneno en una cantidad que puede exceder el 7 % (porcentaje de área por análisis CG-EM). La gran cantidad de limoneno y compuestos aromáticos de un solo anillo, como tolueno,

benceno, estireno, etc., hace que los aceites de pirólisis sean un posible recurso desde el cual se pueden aislar los compuestos predominantes.

5 **[0036]** Además, y preferentemente, la cantidad de hidrocarburos destilables en el intervalo de 20 a 200 °C es superior al 70% en peso del aceite de pirólisis.

**[0037]** Los ejemplos de sistemas de fraccionamiento son:

- 10
- Dephlegmator con refrigeración por aire
  - Dephlegmator con columna rellena con anillos Fenske, Rashig, Pall, Lessing y Cross-Partition
  - Dephlegmator con columna rellena con Berl y sillines Intalox
  - Dephlegmator con columna rellena con perlas de vidrio de varios diámetros (0,5 a 4 mm)
  - Dephlegmator con columna de placa y sus sistemas industrialmente viables de fraccionamiento similar.

15 **[0038]** Con respecto al rendimiento de los aceites de pirólisis del proceso, estos pueden variar entre 26 y 41 %. Los rendimientos del producto sólido varían entre 55 y 58 %, mientras que los del producto gaseoso varían entre 12 y 17 %.

20 **[0039]** El rendimiento del proceso de pirólisis es siempre del 100 %. De acuerdo con la invención, se pueden obtener resultados muy similares desde el punto de vista cualitativo operando también sin el sistema de fraccionamiento de los vapores, pero con un ajuste de suministro especial del nivel de energía MW (Configuración B, Figura 2) y es, con un nivel de energía como para obtener un  $V_{M\%}$  comprendido entre 0,3 y 2,0  $\text{min}^{-1}$  y/o una velocidad de calentamiento media ( $V_{M \text{ risc}}$ ) comprendida entre 5 y 20 °C/min, es posible obtener aceites de pirólisis que contienen limoneno en una cantidad de 2 a 4 %, BTX en una cantidad comprendida entre 9 y 14 % (porcentaje de área por análisis CG-EM). La gran cantidad de limoneno y compuestos aromáticos de un solo anillo, como tolueno, benceno, estireno, etc., hace que los aceites de pirólisis sean un posible recurso del cual aislar los compuestos prevalentes. Además, la cantidad de hidrocarburos destilables en el intervalo comprendido entre 20 y 265 °C es superior al 40 % en peso del aceite de pirólisis.

30 **[0040]** En particular, se observó sorprendentemente que es posible obtener aceites de pirólisis que tienen un contenido de azufre de <1 % en peso y una fracción de hidrocarburos destilables comprendidos entre 20 y 265 °C más del 50 % en peso, incluso operando de acuerdo con el proceso de la invención en la configuración B, y ajustando el suministro del MW a un nivel de energía como para obtener un porcentaje medio de pirólisis ( $V_{M\%}$ ) comprendido entre 0,30 y 1,30/min y/o una media velocidad de calentamiento ( $V_{M \text{ risc}}$ ) comprendida entre 5 y 15 °C/min.

35 **[0041]** Aún más sorprendente, se observó que es posible obtener aceites de pirólisis con un contenido de azufre de <1 % en peso y una fracción de hidrocarburos destilables comprendida entre 20 y 220 °C más del 60 % en peso operando de acuerdo con el proceso de la invención en la configuración B y ajustando el suministro del MW a un nivel de energía como para obtener un porcentaje de pirólisis ( $V_{M\%}$ ) comprendido entre 0,30 y 0,60/min y/o un índice de calentamiento medio ( $V_{M \text{ risc}}$ ) inferior a 6 °C/min.

40 **[0042]** Sin embargo, dependiendo de la energía suministrada por las MW y la temperatura final del proceso, la relación entre las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas de los productos formados varía. Se obtienen cantidades mayores de sólidos con una velocidad de calentamiento más baja y, en correspondencia, se obtienen cantidades más grandes de productos gaseosos con una velocidad de calentamiento más alta.

45 **[0043]** La composición y las características de los productos gaseosos dependen de la velocidad de suministro de la energía de MW. Al aumentar la velocidad de suministro de energía, aumentan los productos más volátiles y obviamente disminuyen los componentes líquidos.

50 **[0044]** El contenido de azufre de los aceites de pirólisis no supera el 1,0 %: estos productos líquidos, por lo tanto, pertenecen a la clase de combustibles de bajo contenido de azufre (BTZ, límite del contenido de azufre del 1 % en peso) y también los resultados con respecto a la energía calorífica permiten insertar los productos líquidos en esta clase de productos comerciales. Sin embargo, el posible uso como combustible diésel para vehículos de motor de productos líquidos está limitado a la luz de las nuevas disposiciones reglamentarias sobre la calidad del combustible (a partir del 1 de enero de 2009, el contenido máximo de azufre en los combustibles para vehículos de motor se establece en 10 mg/kg). En el transcurso del proceso de pirólisis, se utiliza un agente secuestrante de compuestos sulfurados, por ejemplo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que produce una reducción del contenido en azufre de los aceites de pirólisis.

55 **[0045]** El uso de un sistema de fraccionamiento tiene como primer efecto la reducción de la tasa de pirólisis promedio en comparación con las pruebas correspondientes sin fraccionamiento. En particular, el experimento 11 corresponde a 8, y el experimento 12 corresponde a 1. En ambas comparaciones se observa el aumento del rendimiento en el producto sólido a expensas de la fracción líquida que experimenta un proceso de craqueo durante un tiempo más prolongado. En ambos casos, en la pirólisis 11 y 12, el aceite tiene un aspecto transparente y de color amarillo pajizo en contraste con los experimentos 1 y 8 en los que el líquido es turbio y tiene un color oscuro.

[0046] Un proceso lento de pirólisis, con un aparato que tiene un sistema de fraccionamiento, conduce como promedio a un considerable empeoramiento de los rendimientos de gases y líquidos. El efecto es menos pronunciado al operar bajo condiciones de calentamiento más vigoroso.

5 [0047] Se ha demostrado que el proceso de pirólisis con calentamiento por microondas es un método **eficaz, selectivo y respetuoso con el medioambiente** para la degradación térmica de neumáticos.

10 [0048] **Efectivo** porque, en comparación con otros procesos con calentamiento eléctrico o con una fuente de alimentación externa, la transferencia de energía a la masa sometida a degradación térmica es inmediata. No es necesario incluso utilizar sistemas complejos como los reactores de lecho fluidizado para una rápida transferencia de calor. Los tiempos de tratamiento se reducen considerablemente incluso hasta un 10% con respecto a lo que se notifica en la bibliografía para la pirólisis térmica convencional.

15 [0049] **Selectivo**, ya que permite obtener aceites de pirólisis con algunas características básicas para su uso como combustible y fuente de material para la industria petroquímica. Concretamente, fue posible obtener aceites de pirólisis con una densidad, viscosidad y variedad de sustancias que componen la mezcla con altos porcentajes de la fracción destilable típica de los aceites de gasolina y diésel. Además, se ha alcanzado una selectividad diferenciada en la producción de ciertos tipos de hidrocarburos de interés comercial: benceno (hasta 4 %), tolueno (hasta 6 %), xileno (hasta 8 %) y limoneno (hasta 8 %).

20 [0050] **Respetuoso con el medioambiente**, simplemente porque el proceso proporciona una alternativa a todos los procesos de recogida y descarga en vertederos, incineración, residuo-a-energía y pirólisis convencionales. Conserva el contenido energético y químico de los materiales poliméricos, al no oxidar sino despolimerizando las macromoléculas que constituyen la carga al transformarlas en un posible sustrato para la industria petroquímica. No hay dispersión en el medioambiente ni de residuos ni de residuos de combustión peligrosos o potencialmente peligrosos, como los compuestos sulfurados y los metales pesados.

[0051] La presente invención se entenderá mejor a la luz de las siguientes realizaciones.

30 **Parte experimental**

[0052] Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo con un horno de microondas para laboratorio fabricado por Bi. Elle s.r.l Company (a través de Ho Chi Min, 6, Módena, Italia). El horno consiste en una cámara sellada, en cuyo interior hay una mesa giratoria, cuatro generadores de microondas fuera del horno (caracterizados por una absorción de energía total de 8 KW (4 x 2 KW), que suministran un nivel de energía máximo de 6 KW como un campo electromagnético que opera a una frecuencia de 2,450 MHz) que se comunica con el interior de la cámara a través de pequeñas ventanas ubicadas a la mitad de la altura de la cámara. La posición y el método de construcción de los generadores de microondas, del tipo magnetrón, aseguran la uniformidad de la distribución del campo de MW dentro de toda la cámara.

40 [0053] En la parte superior de la cámara, el horno tiene un orificio de 40 mm de diámetro para el escape de gases y vapores.

45 [0054] Para garantizar la lectura en tiempo real de la temperatura dentro de la cámara, también se instalaron un sensor infrarrojo y un pirómetro en el centro de una de las paredes internas. El horno es operado por un sistema electrónico que permite ajustar la energía de suministro de microondas, incluso en continuidad, variando la energía eléctrica absorbida por cada generador. El sistema permite la creación de programas de calentamiento, caracterizados por las etapas de temperatura, controladas por la sonda infrarroja, y con el control de la energía suministrada y la duración de la etapa para cada valor de temperatura.

50 [0055] Sin embargo, no es posible establecer una velocidad de calentamiento constante y definida (°C/min). Los neumáticos para el desguace utilizados para llevar a cabo los experimentos de pirólisis fueron neumáticos térmicos de un vehículo de motor comercial, marca *Michelin*, modelo *Agilis 81 - 195/65 R16C*.

55 [0056] El análisis elemental de CHNS solo del compuesto del neumático ha proporcionado los resultados que se registran en la *Tabla 1*.

*Tabla 1 – Análisis elemental CHNS del compuesto de neumáticos Michelin Agilis 81-195/65*

R16C			
C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
88,19	7,23	0,23	1,76

60 [0057] Aunque el tamaño y el nivel de energía del horno del que disponían los autores de la invención permitieron realizar los experimentos de pirólisis de neumáticos enteros, para mayor seguridad y facilidad de operación, fue preferente un diseño experimental con el que tratar porciones de 200 a 350 gr.

5 **[0058]** Un neumático consiste en varias porciones, caracterizadas por cantidades relativas de materiales de refuerzo (acero) y diferentes compuestos, en relación con su función. En un experimento típico, se sometieron a pirólisis secciones transversales de aproximadamente 200 a 350 gr del neumático, además fragmentadas en piezas con lados de aproximadamente 2 cm: una sección transversal puede considerarse una muestra representativa de un neumático entero ya que dentro de la muestra, todas las porciones del neumático (banda de rodadura, lados y talón) se encuentran en las mismas proporciones con respecto al neumático entero.

10 **[0059]** En la Figura 1 se muestra un esquema (Configuración del tipo A) del aparato experimental utilizado para la ejecución de los experimentos de pirólisis. Se introdujeron los fragmentos del neumático, después del secado en un horno a 65 °C durante 48 horas, en un matraz de vidrio Pyrex de 1 dm<sup>3</sup>, utilizado como recipiente de reacción (1): este último se alojó en el centro de la cámara del horno, a una altura correspondiente a la de las ventanas de emisión del campo de MW y del sensor infrarrojo.

15 **[0060]** Se conectó el recipiente de reacción (1), por medio de una junta de vidrio Pyrex (2) a un sistema de fraccionamiento de los vapores (2/a), situado fuera de la cámara del horno MW, cargado, por ejemplo, con perlas de vidrio de 4 mm de diámetro con el fin de fraccionar el producto a la salida del horno. Se eliminaron de los vapores de pirólisis al paso a través de la columna de fraccionamiento los componentes que tenían una temperatura de ebullición más alta que la de los vapores. De este modo, este sistema permitió el fraccionamiento de los productos destilables al dejar caer en el recipiente de reacción los compuestos de mayor punto de ebullición que habían sido arrastrados desde los vapores. Posteriormente se enviaron los vapores a una cabeza Claisen (3) con un termómetro (4). Una junta de vidrio Pyrex recta (4) conectó la cabeza Claisen a un enfriador recto enfriado por agua (6) (a temperatura ambiente), conectada a su vez con una conexión en codo (7) a una bobina de enfriamiento (8) enfriada a -10 °C y con un termostato. Un sistema de recogida (9), instalado aguas abajo del último refrigerador, recogió los productos líquidos condensables. Se conectó una trampa de nitrógeno líquido (10) al sistema de recogida de la fase líquida lo cual permitió la condensación de los vapores de las sustancias que posiblemente, a pesar de ser líquidos a temperatura ambiente, fueron arrastrados por la corriente de gas. Finalmente, se recogió la parte no condensable en un contador de gas (11).

30 **[0061]** Alternativamente, el aparato experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de pirólisis sin fraccionamiento de los vapores en la salida del horno MW tenía una configuración de tipo B, similar a la de tipo A, pero los vapores que pasaron a través de la junta (2) en la salida del horno fueron enviados directamente a la cabeza Claisen y, posteriormente, al sistema de condensación y la recogida de los vapores.

35 **[0062]** Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en una atmósfera inerte: a continuación se notifican y se explican las condiciones operativas del proceso; las variables operativas y cualquier modificación del sistema que se acaba de describir.

40 **[0063]** El proceso de degradación comienza en un promedio de 30 segundos después del encendido de los generadores de microondas en función de la energía suministrada. Los vapores en la salida son blancos, inicialmente, los cuales, a medida que aumenta el flujo de material en la salida del horno, son de color amarillo-pardo. Inicialmente, solo una fracción de los vapores se condensa antes de llegar a los refrigeradores.

45 **[0064]** Una vez completados los experimentos de pirólisis, se desarmó el equipo tan pronto como se alcanzó la temperatura ambiente, y los productos en la fase condensada se tomaron directamente en los recipientes en los que se recogieron (balones de una sola boca para los productos líquidos, el matraz de 1 dm<sup>3</sup> para el residuo sólido, el contador de gas para productos gaseosos). De este modo, se minimiza la introducción de artefactos en las caracterizaciones posteriores (las alteraciones más probables son la absorción de agua atmosférica del residuo sólido y la liberación de los componentes más volátiles del producto líquido).

50 **[0065]** Los productos líquidos (aceites de pirólisis) se centrifugaron a 3.000 rpm para resaltar cualquier material sólido en suspensión.

55 **[0066]** Se transfirieron las muestras de productos líquidos a viales de 2 cm<sup>3</sup> y se enviaron a las determinaciones del nivel de poder calorífico superior y la composición elemental (análisis CHNS). Los productos líquidos también se caracterizaron por espectroscopia infrarroja y espectroscopia de resonancia magnética nuclear, determinaciones de la densidad y composición por análisis CG-EM, siempre llevados a cabo en el líquido centrifugado y homogeneizado: los detalles operativos de estas técnicas se proporcionan en los párrafos correspondientes.

60 **[0067]** Se tomaron los residuos sólidos del recipiente de reacción (el matraz de vidrio Pyrex de 1 dm<sup>3</sup>), se trituraron y se homogeneizaron en un mortero hasta obtener un polvo.

**[0068]** Las muestras de polvo se transfirieron a viales de 2 cm<sup>3</sup> y se utilizaron para determinar el nivel de energía calorífica superior y la composición elemental (análisis CHNS).



5 **[0069]** Se recogieron las mezclas de gases producidas durante el proceso de pirólisis en un contador de gas, conectado a la trampa de líquido inerte situado inmediatamente aguas arriba en el esquema del proceso. El volumen de gas se midió por medio de un contador de agua GFW Luzern instalado aguas arriba de la sección de muestreo. Se llevó a cabo el muestreo de las mezclas gaseosas para las caracterizaciones posteriores directamente a través del contador de gas con una jeringa Hamilton Gastight de 250 µl.

10 **[0070]** La medición de la densidad de los aceites de pirólisis se llevó a cabo midiendo la masa de aceite contenida en un volumen conocido, en condiciones estándar (25.00 °C, 1 atm.). La medición de la viscosidad se llevó a cabo en los productos líquidos mediante un termostato de viscosímetro Ostwald a 25.00 °C en un termostato Julabo de baño de aceite de silicona, modelo ME-18V. El nivel de energía de calentamiento superior (UHP) se determinó para los productos de pirólisis en la fase condensada, aceite de pirólisis y residuo sólido. Además, a partir de la UHP, se calculó el menor nivel de energía de calentamiento (LHP), utilizando los resultados del análisis elemental realizado en las mismas muestras. La determinación de la energía calorífica de las fases condensadas fue llevada a cabo por la empresa ESSE.TI.A. s.r.l Company, en el n. ° 121/123, viale dell'Arte della Paglia, 50058 Signa (FI), Italia, a través de un método que consiste en medir la temperatura antes y después de la combustión controlada de una muestra de masa conocida en una bomba de calorímetro de oxígeno completamente sumergida en un calorímetro. Se llevó a cabo el análisis CG-EM de los productos líquidos, para la identificación de las sustancias que constituían las mezclas, a través del instrumento de CG-EM QP5050A Shimadzu, con un analizador de masa cuádruple y equipado con una columna de capilaridad Supelco Equity 5 o 100 mt Petrocol.

20 **[0071]** Se sometieron a destilación fraccionada todos los aceites de pirólisis, con el propósito de identificar fracciones con características (punto de ebullición, densidad y viscosidad) comparables a los productos derivados del petróleo.

25 **[0072]** Los experimentos de pirólisis se muestran a continuación con números de identificación únicos: los productos de pirólisis se indican precediendo el número de identificación del experimento con la letra G para gases, con la letra L para líquidos y con la letra S para residuos sólidos.

30 **[0073]** La tabla 2 muestra las condiciones de los experimentos llevados a cabo.

**[0074]** Los productos líquidos L1-L4, L6-L9 y L10-B aparecen de color amarillo-pardo y turbios. Sin embargo, no hay precipitación de sólidos incluso después de la centrifugación a 3.000 rpm durante 20 min. Los productos líquidos L5, L10-A, L11-A, L1 -B y L12 tienen un aspecto de color amarillo pajizo y son transparentes.

35 **[0075]** Se recogieron las fracciones L10-A (14,71 %) y L11-A (23,10 %) en correspondencia con el suministro de MW al 25 % de la energía, mientras que las fracciones L10-B (24,05 %) y L11-B (7,5 %) se recogieron en correspondencia con el aumento de la energía MW.

40 **[0076]** Los aceites de pirólisis se destilan (Tabla 4) para un porcentaje comprendido entre 22 y 82 % en peso en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 265 °C.

45 **[0077]** Por ejemplo, a partir de la destilación fraccionada del aceite L9, presentada en la Tabla 5, es posible demostrar que el 34,86 % del aceite de pirólisis se destila en el intervalo de 20 a 220 °C, un intervalo característico para la gasolina comercial. Este resultado es definitivamente interesante, ya que demuestra la potencialidad de los aceites de pirólisis de los neumáticos como un recurso para obtener productos de alto interés comercial.

**[0078]** En las Tablas 6 y 7 se presentan las 15 sustancias predominantes presentes en los aceites de pirólisis, tal como se detectó mediante los análisis CG-EM.

50 **[0079]** Todas las mezclas gaseosas obtenidas en los experimentos tienen un aspecto incoloro, transparente y con un olor desagradable. Se llevó a cabo por CG-EM la identificación y cuantificación de la composición porcentual de la mezcla de hidrocarburos. En la Tabla 8 se muestran, para las sustancias identificadas, los valores en el área de porcentaje con respecto al área del pico total del cromatograma de gases.

55

Tabla 2 – Experimentos de pirólisis

Exp. Nº	Configuración	Energía suministrada (%)	T <sub>máx</sub> (°C)	Duración (min)	Masa sometida a pirólisis (g)	V <sub>M%</sub> (/min)	V <sub>M risc</sub> (°C/min)	Sólido (% peso)	Líquido (% peso)	Gas (% peso)
1	B	100	599	14	208,8	3,56	41	50,1	28,7	21,2
2	B	80	514	15	212,8	3,45	33	48,2	37,6	14,2
3	B	60	451	20	205,6	2,37	22	52,7	133,0	14,3
4	B	50	495	39	233,3	1,27	12	50,4	39,2	10,3
5	B	25	495	100	252,1	0,31	5	69,4	20,1	10,4

ES 2 712 070 T3

Exp. N°	Configuración	Energía suministrada (%)	T <sub>máx</sub> (°C)	Duración (min)	Masa sometida a pirólisis (g)	V <sub>M</sub> % (/min)	V <sub>M risc</sub> (°C/min)	Sólido (% peso)	Líquido (% peso)	Gas (% peso)
6	B	de 60 a 100 en aprox. 2,5 min	599	17,6	228,4	2,82	33	50,3	37,3	12,47
7	B	de 60 a 100 en aprox. 5 min	599	21	200,8	2,36	28	50,4	17,6	32,0
8	B	25x44 min; 100x15 min	599	59	253,1	0,87	10	48,4	38,3	13,3
9	B	de 60 a 100 en aprox. 32 min	599	62	342,4	0,80	9	50,5	39,9	9,6
10	B	25x18 min; 50x45 min; 75x13 min;	599	76	250,0	0,66	8	49,7	40,7	9,6
10*	B	25x18 min; 50x45 min; 75x13 min;	599	76	250,0	0,66	8	49,7	40,7	9,6
11	A	30x55 min; 50x43 min; 100x12 min;	599	110	306,1	0,41	5	55,1	32,2	12,7
12	A	100	599	39	301,8	1,08	15	57,8	26,1	16,17

Configuración B: sin un sistema de fraccionamiento de los valores en la salida del horno; Configuración A: con un sistema de fraccionamiento de los valores de la salida del horno. \* Experimento llevado a cabo en presencia de un agente secuestrante de compuestos sulfurados [Ca(OH)<sub>2</sub> 10 % en peso de la carga]

Tabla 3 - Características de los aceites de pirólisis

Producto líquido	Densidad a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	PCS (MJ/kg)	PCL (MJ/kg)	Viscosidad (cps)	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)	S (% en peso)	Relación H/C
L1	0,900	47±5	45±4	2,58	87,72	11,31	1,23	0,7	0,129
L2	0,889	48±5	46±5	2,44	85,78	11,01	1,29	1,0	0,153
L3	0,879	49±5	47±5	1,93	87,44	10,44	2,43	1,0	0,142
L4	0,874	44±4	42±4	1,73	76,87	10,12	1,66	0,9	0,132
L5	0,816	43±4	40±4	0,73	87,35	11,83	1,05	0,8	0,135
L6	0,901	48±5	47±5	3,19	78,42	7,54	ND	1,0	0,114
L7	0,905	48±4	47±4	3,99	88,47	11,02	0,54	0,8	0,148
L8	0,881	43±4	41±4	1,72	81,75	9,88	3,05	0,9	0,121
L9	0,899	48±5	46±5	ND	86,1	12,12	0,88	1,2	0,167
L10*-A	0,813	43±4	41±4	0,70	85,21	12,09	1,36	0,3	0,142
L10*-B	0,912	43±4	41±4	2,62	89,35	10,51	1,77	0,4	0,118
L11-A	0,819	45±4	43±4	0,63	65,01	8,84	1,46	0,6	0,136
L11-B	0,921	43±4	41±4	1,67	55,44	10,59	3,54	1,0	0,191
L12	0,816	43±4	42±4	0,57	88,21	11,40	1,60	0,9	0,129

Tabla 4 – Destilación fraccionada, destilado total y no destilable residual

Producto líquido	Duración (min)	V <sub>M</sub> % (/min)	Residual no destilado (%)	Destilado (%)	Temperatura máxima (°C)
L1	13	3,84	70,82	22,93	205
L4	39	1,27	41,57	52,80	240
L5	100	0,31	13,93	74,61	200
L8	59	0,88	37,22	52,53	230
L9	62	0,80	54,10	45,90	265
L10*-A	76	0,66	18,62	65,44	255
L10*-B	76	0,66	50,51	41,86	240
L11-A	110	0,41	4,39	82,72	195
L12	39	1,08	4,14	71,85	159

## ES 2 712 070 T3

Tabla 5 – Destilación fraccionada del aceite de pirólisis L9: porcentaje de producto destilado dependiendo de la temperatura de ebullición

Temperatura (°C)	Porcentaje de producto destilado (%)
20	0,00
40	0,40
65	4,35
80	5,17
130	9,48
145	12,52
165	18,91
190	26,51
220	34,86
165	45,90

Tabla 6 – Las 15 principales sustancias detectadas en el análisis CG-EM de los aceites de pirólisis L1-L12

N	Sustancia	L1	L4	L5	L8	L10*-A	L10*-B	L11-A	L12
1	2-buteno-trans	1,63	1,49	1,05	1,02	1,21	0,81	0,95	0,87
2	1,3-pentadieno	3,18	1,63	1,49	1,12	1,70	0,31	1,49	2,26
3	1,3-metil-1-eseno	2,09	1,57	1,40	1,12	1,63	0,64	1,47	1,78
4	Benceno	3,91	1,71	2,78	1,56	2,26	1,66	0,88	2,70
5	Tolueno	4,55	2,87	3,52	2,49	3,11	2,51	2,85	4,30
6	1,3-dimetilbenceno	2,15	2,13	2,71	1,81	2,66	1,61	1,95	2,10
7	1,4-dimetilbenceno	3,78	2,34	3,50	2,13	3,37	1,25	2,86	3,71
8	Estireno	3,06	1,39	1,45	1,10	1,85	0,76	1,20	2,20
9	1,2-dimetilbenceno	0,99	0,75	1,27	0,69	1,05	0,57	1,13	1,38
10	1,2,3-trimetilbenceno	1,26	1,16	2,08	1,24	1,97	1,04	1,38	1,44
11	1,2,4-trimetilbenceno	0,61	0,76	1,05	0,81	10,6	0,73	1,11	0,95
12	1,3,5-trimetilbenceno	1,36	1,11	1,44	1,21	1,51	0,76	1,93	2,17
13	1-etil-3-metilbenceno	0,99	1,01	1,27	1,07	1,41	0,78	1,30	1,39
14	1,2,4,5-tetrametilbenceno	0,76	1,40	2,10	1,82	2,41	1,19	2,49	1,16
15	Limoneno	3,72	3,43	2,49	2,23	3,49	0,82	4,23	7,13

5

Tabla 7 – Las 15 sustancias principales detectadas en el análisis CG-EM de los aceites de pirólisis L6, L7 y L9

SUSTANCIA	L6	L7	L9
Isobuteno	3,00	2,34	6,42
2-penteno			1,43
Isopreno	4,98	4,09	2,33
2-metil-1-buteno			2,20
1,2,5-esatrieno	1,00	0,94	
1,4-esadieno-	1,27	1,16	1,74
Benceno	2,53	2,50	2,49
4-metil-1,4-esadieno	0,98		1,09
1-metil-3-cicloesen-1-ol	1,08	1,06	1,29
1,5-dimetilciclopenteno			1,25
Tolueno	4,78	4,83	6,96
4-Etenilcicloeseno	1,01	1,04	
Etilbenceno	2,66	2,47	4,79
Xileno	2,62	2,67	2,33
Estireno	2,69	2,76	2,31
Metil- etil benceno		0,90	
Alfa-metilestireno	0,83		
Etenil-cicloesano		1,01	
Metil-isopropil benceno	1,21	1,61	2,22
Limoneno	3,32	3,85	2,72
<b>TOTAL</b>	<b>33,96</b>	<b>33,24</b>	<b>41,56</b>

Tabla 8 Sustancias identificadas en las mezclas gaseosas G1 – G5, G8 y G10

Sustancia	G1	G2	G3	G4	G5	G8	G10*
C1+C2	46,54	64,70	64,12	76,79	70,29	29,22	27,39
Propileno	9,27	8,05	4,07	3,70	3,27	12,38	12,10
1-Butano	22,06	15,21	7,38	10,10	14,56	35,60	39,44
2-Butano-trans	1,99	-	0,90	0,94	1,19	-	-

ES 2 712 070 T3

Sustancia	G1	G2	G3	G4	G5	G8	G10*
2-Butano-cis	1,24	0,27	0,56	0,56	0,61	0,59	-
2-Metil-1-butano	-	0,79	0,63	-	0,94	2,07	1,00
n-Pentano	1,20			0,75	-	-	0,79
Isopreno	10,23	5,13	19,84	3,60	5,18	10,88	-
2-Esano	-	2,05		-	-	0,04	0,02
TOTAL	92,53	96,20	97,50	96,44	96,05	90,78	80,75

- 5 **[0080]** El residuo sólido en el recipiente de reacción al final de los experimentos, apareció como un material quebradizo, de color negro, de los mismos tamaños iniciales de los fragmentos del neumático. El material después de la trituration y la homogeneización apareció como un polvo negro mezclado con alambres de metal fáciles de extraer con un simple imán, cuya composición se muestra en la tabla 9.

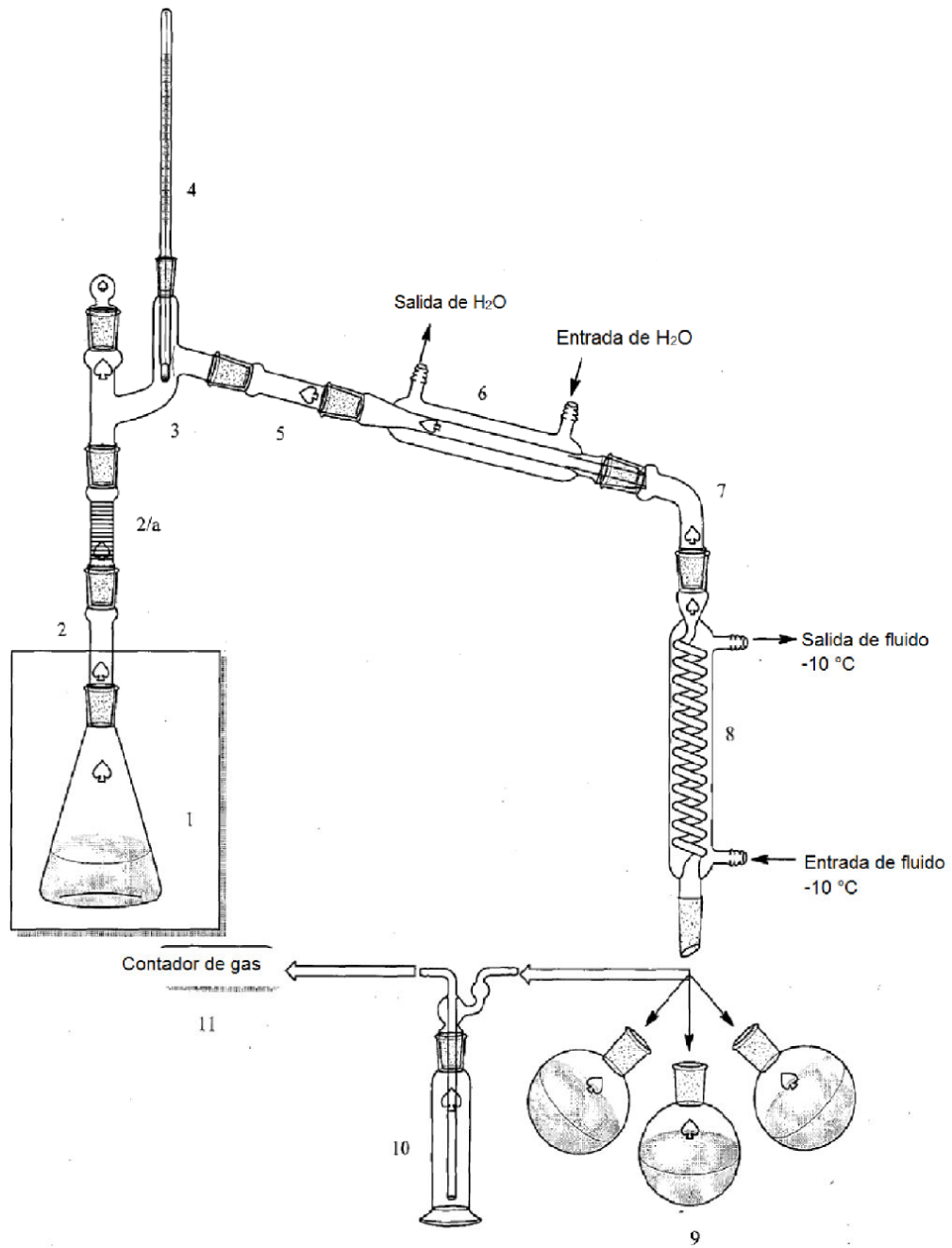
Tabla 9 – Análisis elemental de los productos sólidos

Producto sólido	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)	S (% en peso)	Relación H/C (%)
S1	88.33	0.35	0.15	2.3	0.40
S2	87.99	0.58	0.00	1.8	0.08
S3	83.89	0.73	0.00	1.8	0.10
S4	82.31	0.83	0.48	2.0	1.01
S5	86.71	3.21	0.33	1.3	3.70
S6	89.42	0.40	0.43	2.3	0.44
S7	89.03	0.42	0.09	1.9	0.47
S8	84.43	0.74	0.21	2.0	0.88
S9	88.86	0.82	0.22	1.7	0.92
S10	98.36	0.71	0.40	1.5	0.79
S10*	78.36	0.56	0.31	1.2	0.79
S11	85.12	0.35	0.68	2.8	0.41
S12	85.39	0.44	0.54	2.1	0.77

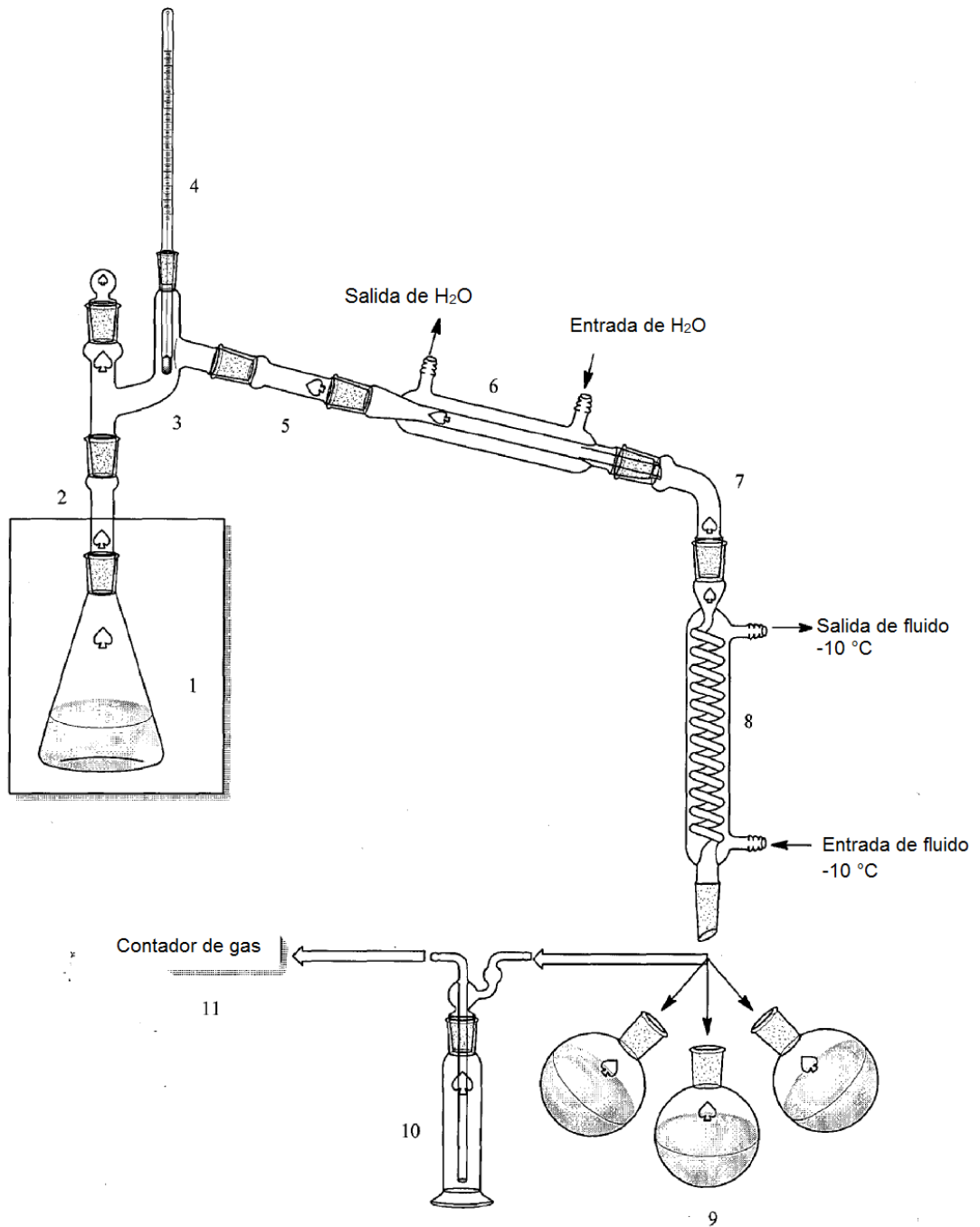
S10\*: Prueba llevada a cabo en presencia de un agente secuestrante de compuesto sulfurado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso que comprende la pirólisis de un material que consiste en neumáticos para el desguace (PFU) por irradiación con microondas (MW), para obtener aceites de pirólisis que tienen un contenido en azufre de <1 % en peso y una fracción de hidrocarburos destilables en una cantidad superior a 40 % en peso, que tiene un punto de ebullición p.e comprendido entre 20 y 265 °C, dicho proceso **caracterizado por que:** el suministro de MW se ajusta a un nivel de energía tal como para obtener un porcentaje medio de velocidad de pirólisis ( $V_{M\%}$ ) entre 0,30 y 2,0 %/min y/o una velocidad de calentamiento media ( $V_{M\text{ risc}}$ ) inferior a 20 °C/min.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para obtener aceites de pirólisis que tienen un contenido en azufre de < 1 % en peso y una fracción de hidrocarburos destilable en una cantidad superior a 50 % en peso, que tienen un p.e. comprendido entre 20 y 265 °C en donde se ajusta el suministro de MW a un nivel de energía tal como para obtener un porcentaje medio de velocidad de pirólisis ( $V_{M\%}$ ) comprendido entre 0,30 y 1,30 %/min y/o una velocidad de calentamiento media ( $V_{M\text{ risc}}$ ) comprendida entre 5 y 15 °C/min.
- 15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para obtener aceites de pirólisis que tienen un contenido en azufre de < 1 % en peso y una fracción de hidrocarburos destilable en una cantidad superior a 60 % en peso, que tienen un p.e. comprendido entre 20 y 220 °C en donde se ajusta el suministro de MW a un nivel de energía tal como para obtener un porcentaje medio de velocidad de pirólisis ( $V_{M\%}$ ) inferior a 0,60 %/min y/o una velocidad de calentamiento media ( $V_{M\text{ risc}}$ ) inferior a 6 °C/min.
- 20 4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3 en donde se suministra la energía de forma creciente.
- 25 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde para reducir el contenido en azufre en los aceites de pirólisis durante el proceso se utiliza un agente secuestrante de compuestos sulfurados, por ejemplo,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se utiliza uno o más generadores que funcionan a una frecuencia de 2,45 GHz para suministrar las MW.



**Figura 1** – Aparato experimental con fraccionamiento (Configuración A) utilizada para pirólisis de fragmento de neumático



**Figura 2** – Aparato experimental (Configuración B) utilizado para pirólisis de fragmento de neumático