

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 142**

51 Int. Cl.:

C10B 53/07 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

C08J 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2015 PCT/IB2015/051593**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162505**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2015 E 15732041 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3114192**

54 Título: **Proceso para la pirólisis de residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio**

30 Prioridad:

04.03.2014 IT RM20140100

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

19.06.2019

73 Titular/es:

**KOREC S.R.L. (100.0%)
Via Marco Polo 81/T
56031 Bientina (PI), IT**

72 Inventor/es:

**SANTACESARIA, ELIO;
TESSER, RICCARDO;
MALLARDO, SALVATORE;
VITIELLO, ROSA;
DI SERIO, MARTINO;
DIMICCOLI, ANTONELLO y
SAVIANO, LAURA**

74 Agente/Representante:

LAHIDALGA DE CAREAGA, José Luis

ES 2 717 142 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

Proceso para la pirolisis de residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10

La presente invención se refiere a un proceso para la pirolisis de residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio, con el fin de recuperar componentes orgánicos e inorgánicos en un estado tal que les permita reutilizarse de forma ventajosa como materias primas para obtener nuevos objetos. Por residuo se entiende los materiales de raspado de producción y los artículos que se encuentran al final de su ciclo de vida, los artículos obsoletos o, en cualquier caso, los artículos que ya no se pueden utilizar.

15

TÉCNICA ANTERIOR

20

Como es bien conocido, "plásticos reforzados con fibra de vidrio" significa un material compuesto estructural que incluye una matriz de resina termoestable, normalmente 60-70% en peso, que está reforzada con fibras de vidrio, y que suele contener pigmentos, aditivos y rellenos. La resina se obtiene mediante una operación de enlace cruzado de un prepolímero de poliéster insaturado ortoftálico, isoftálico o viniléster, que a su vez se obtiene mediante una reacción de policondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con glicoles, tales como etileno y/o propileno y/o neopentilglicol. El grado de insaturación se puede determinar como el número de yodo. Por ejemplo, un prepolímero ortoftálico normalmente tiene un número de yodo I.N. = 179.6 g I₂/100 g de muestra, que corresponde a 0.7071 moles de insaturaciones/100 g de muestra. Después de la policondensación, el prepolímero se disuelve en un disolvente, p. ej. estireno, de aproximadamente un 40% en peso.

25

30

Dependiendo del proceso de producción y del uso final de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, las fibras de vidrio se pueden usar en forma de láminas delgadas o "esterillas" de una tela no tejida de hilos de vidrio que incluyen fibras continuas o cortadas, o en la forma de tejidos o esterillas que tienen un patrón deseado. Los métodos industriales para fabricar estructuras plásticas reforzadas con fibra de vidrio, que siguen siendo normalmente métodos manuales, comprenden etapas de laminación prácticamente contemporáneas, mediante las cuales las capas de resina y de fibras de vidrio se depositan una sobre otra, de forma alternada, y las etapas de polimerización y enlace cruzado, es decir, etapas de enlace cruzado, mediante las cuales se endurece la resina, en presencia de un catalizador de peróxido orgánico. En estas etapas, ocurren reacciones radicales que implican los dobles enlaces de las cadenas prepoliméricas y del estireno, que actúa como agente reticulante y como disolvente, y se forman enlaces intermoleculares entre las cadenas. La Figura 6 muestra un ejemplo de una fórmula estructural de una resina de poliéster obtenida a partir de ácido fumárico.

35

40

Las resinas comerciales suelen contener un iniciador de cadena tal como un compuesto orgánico de cobalto, que no puede causar un endurecimiento prematuro si no está presente un catalizador.

45

Para obtener artículos de plástico reforzados con fibra de vidrio que tengan una superficie bien acabada y resistente a la intemperie, a menudo se usa una capa de gelcoat, es decir, una capa de una resina de poliéster insaturada coloreada tixotrópica que incluye pigmentos, aditivos y diversos rellenos, que se deposita en el molde inmediatamente antes de la etapa de laminación.

50

55

60

65

Los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, incluidos los plásticos reforzados con fibra de vidrio, son comercialmente importantes puesto que proporcionan combinaciones particulares de características diferentes que no pueden estar presentes al mismo tiempo en dichos materiales tradicionales tales como aleaciones metálicas, materiales cerámicos y materiales poliméricos no reforzados. Estos compuestos son muy ligeros, mecánicamente resistentes, excelentemente duraderos, químicamente resistentes y tienen un bajo calor y conductividad eléctrica. Por esta razón, los plásticos reforzados con fibra de vidrio se han usado ampliamente desde la década de los años 50 en muchas aplicaciones, inicialmente como un material para aplicaciones aeroespaciales y posteriormente también para fabricar artículos más comunes en la industria automotriz (partes de carrocerías, paneles de control, parachoques); en la industria náutica o marina (cascos, cubiertas, mástiles, perfiles de construcción, boyas de anclaje, estructuras de protección para motores, paneles internos); en el sector de la construcción (tuberías subterráneas, perfiles estructurales, barandas, canalones, puertas o ventanas); en la industria química (tuberías, tanques y vasijas a presión, válvulas, bombas, impulsores); en la industria eléctrica (tableros, cajas eléctricas, interruptores, aisladores, conectores, conductos); en la industria agrícola (depósitos de almacenamiento, invernaderos, trabajos de apilamiento, vallados); en la industria del deporte (palos de golf, raquetas de tenis, cascos deportivos, esquís, tablas de surf y tablas de snowboard, arcos y flechas, bicicletas, cañas de pescar, canoas, piscinas). Esta difusión generalizada ha dado lugar un aumento importante de rascaduras y de artículos antiguos y obsoletos en el transcurso de los años, en cualquier caso, un aumento de los artículos que han de eliminarse. Por ejemplo, alrededor de 10⁶ toneladas/año de residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio se producen en Europa como media, y no se espera que este crecimiento disminuya notablemente. La eliminación de estos materiales de residuo se ha vuelto crítica debido tanto a los costes implicados como a los volúmenes a tratar, en particular, porque cada vez hay menos áreas de descarga donde los residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio se eliminan

debido a su poca capacidad de reciclado, y esto a pesar de su índice de sostenibilidad ambiental, que es más alto que el índice de materiales convencionales, en la mayoría de las aplicaciones. Como es bien conocido, los artículos que contienen un material termoestable no pueden ser moldeados y remodelados, a diferencia de los materiales termoplásticos.

5 Sin embargo, la eliminación de residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio no es muy conveniente desde el punto de vista conceptual, puesto que este último es prácticamente no biodegradable y contiene partes relativamente valiosas que deben reciclándose de manera útil para producir nuevos artículos, lo que proporcionaría un equilibrio más ventajoso de los rendimientos técnicos de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, por una
10 parte, y su compatibilidad ambiental, por otra. Los métodos para la eliminación de residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio propuestos hasta el momento no se pueden utilizar de manera rentable en una escala industrial, puesto que implican problemas tales como un bajo rendimiento, componentes difíciles de separar, baja calidad del producto reciclado, insostenibilidad económica del proceso y alto impacto ambiental. Se pueden clasificar como:

- 15 - el reciclado mecánico, el único proceso que se ha utilizado comercialmente en cierta medida, que consiste en moler mecánicamente los residuos y reutilizar las virutas o el polvo obtenido de esta manera como relleno en una materia de hormigón o en una mezcla con una cantidad de resina virgen, para moldear nuevos artículos. Sin embargo, la etapa de molienda requiere una gran cantidad de energía e implica altos costes de mantenimiento, puesto que los elementos de molienda del equipo especial deben reemplazarse con frecuencia,
20 debido a la alta abrasividad de las fibras de vidrio;
- la combustión, que permite una recuperación de calor relativamente baja, y no resuelve problemas tales como la contaminación del aire, el residuo excesivo de recursos y la producción de grandes cantidades de cenizas, es decir, hasta el 70% de los residuos, que deben desecharse en un área de vertido. Se puede obtener una
25 recuperación de energía más ventajosa si los residuos se queman en hornos de hormigón, junto con una reutilización más útil de las fibras de vidrio y de los rellenos, que se incorporan al hormigón, pero lo que antecede no resuelve problemas como la emisión de sustancias contaminantes y partículas que contienen fibra de vidrio en la atmósfera;
- 30 - extraer termoquímicamente las fibras, p. ej. pirolisis al vacío, otros procesos térmicos en lecho fluido, extracción en frío con un fluido supercrítico utilizado como solvente, que resultó rentable para materiales compuestos que contienen fibras valiosas, tales como fibras de carbono o Kevlar, pero no es rentable para los plásticos reforzados con fibra de vidrio comunes;
- 35 - métodos químicos: los procesos de las referencias 1 a 11, algunos de los cuales se resumen en la solicitud de patente italiana ITRM2014A000100, han proporcionado al menos un inconveniente, como un bajo rendimiento, componentes difíciles de separar, baja calidad del producto reciclado, alto coste de reactivos específicos y/o presencia de catalizadores que pueden contaminar el producto final.

40 En los procesos de pirolisis, las macromoléculas del material se descomponen, y una fracción orgánica que comprende moléculas más pequeñas se produce normalmente como un líquido, o en cualquier caso como una materia condensable.

45 El documento de Cunliffe et al. [12] se refiere a un proceso para la pirolisis de plásticos reforzados con fibra de vidrio bajo nitrógeno que se realiza a 450°C y a la presión atmosférica, en la que se obtiene un gas que contiene CO, CO₂, H₂, CH₄ y otros hidrocarburos ligeros, como el resultado de las reacciones de pirolisis; también se obtiene un aceite, así como un residuo sólido que consiste en fibras de vidrio y en una alta cantidad de material de brea, 16% en peso. Las fibras de vidrio se separan quemando el material de brea. Al quemar el gas orgánico, se obtiene suficiente calor para cubrir los requisitos térmicos del proceso. Se hace referencia a la posibilidad de reciclado de dichos
50 monómeros tales como anhídrido ftálico y estireno, de los cuales el aceite es rico, para producir un prepolímero y una resina de poliéster, respectivamente, siempre que se separen los monómeros. El documento JP 2000 301131 A describe un proceso para tratar circuitos impresos desechados (PCB, placas de circuito impreso), con el fin de recuperar los metales de los mismos, que se transportan en presencia de nitrógeno y de una cierta cantidad de oxígeno, hasta 10 % en volumen, después de lo cual los circuitos se calientan hasta una temperatura de al menos
55 250°C, y luego se enfrían bajo una manta inerte, para causar una fragilidad de la parte plástica del circuito y ayudar al fresado y a la posterior separación de mallas del metal, mientras que no se describe la recuperación de la fracción de polímero. También Hong et al. [13], Zhixiao Zhang et al. [14], Xiaojuan Guo et al. [15] se dan a conocer métodos para el tratamiento de PCB. En particular, los dos primeros documentos muestran los resultados de una investigación termogravimétrica en algunos materiales tratados, a una temperatura de hasta 1100°C, bajo nitrógeno,
60 bajo CO₂ o en condiciones de combustión, para identificar qué proceso térmico es el más adecuado, en particular para recuperar los metales de los circuitos, que posiblemente pueden ser pulverizados. Hasta una temperatura de 500-600°C, no se muestran diferencias en el comportamiento del material de PCB si se trata bajo nitrógeno o CO₂. La parte orgánica transformada se toma en consideración solo para la recuperación de energía. En particular, Zhixiao Zhang [14] se refiere a PCB que incluye sustratos que contienen una resina epoxídica, y describe el uso de microondas para acelerar el tratamiento con nitrógeno. Este documento también menciona la recuperación de
65 productos útiles tales como derivados de fenol y de bisfenol a partir de la materia líquida obtenida por el tratamiento

de la fracción orgánica, siempre que se lleve a cabo una eliminación o destrucción costosa de posibles compuestos que contienen bromo.

5 El documento Xiaojuan Guo [15] también se refiere a un tratamiento de pirolisis de circuitos impresos que contienen resinas epoxídicas bajo nitrógeno que producen un gas y bajas cantidades de aceite, que se queman para proporcionar el calor necesario para mantener el proceso de pirolisis.

SUMARIO DE LA INVENCION

10 Una característica de la invención es proporcionar un proceso termoquímico para la eliminación un residuo que contiene una resina de poliéster insaturada, en particular un residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio, lo que hace posible recuperar una parte orgánica del mismo, que se puede reutilizar como tal como una materia prima, normalmente en mezcla con una cantidad de prepolímero reciente, para producir una nueva resina radicalmente reticulable, en particular una nueva resina de poliéster.

15 Es una característica particular de la invención proporcionar un proceso tal que permita recuperar la parte orgánica con un rendimiento mayor que los procesos de la técnica anterior.

20 También es una característica de la invención proporcionar un proceso termoquímico para la eliminación de un residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio, que hace posible recuperar la parte inorgánica del residuo, esencialmente fibras de vidrio, en tales cantidades que permitan una reutilización de la misma manera que las fibras de vidrio sin tratamiento.

25 Estos y otros objetos se logran mediante un proceso para tratar un residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio que comprende:

- una matriz de una resina de poliéster insaturada, en particular seleccionada entre una resina isoftálica, una resina orto-ftálica, una resina de viniléster o una de sus combinaciones;
- 30 - fibras de vidrio de refuerzo incorporadas en la matriz,
- en donde se proporcionan etapas de:
 - preparar previamente un reactor, preferiblemente de acero inoxidable, que comprende una cámara de pirolisis;
 - 35 - introducir los residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio en la cámara de pirolisis;
 - eliminación del oxígeno desde la cámara de pirolisis hasta una concentración de oxígeno residual predeterminada, en particular hasta que el aire se elimine prácticamente del reactor;
 - 40 - creación de un entorno que contenga CO₂ en la cámara de pirolisis que tenga una concentración volúmica de CO₂ de al menos 30%, preferiblemente una concentración volúmica establecida entre 30% y 100%, más preferiblemente establecida entre 50% y 100% e incluso más preferiblemente con una concentración volúmica fijada entre 80 y 100%;
 - 45 - calentar los residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio en la cámara de pirolisis y alcanzar una temperatura de pirolisis entre 350°C y 550°C, en el que la etapa de eliminación del oxígeno y la etapa de alcanzar una temperatura de pirolisis se realizan de tal manera que la concentración de oxígeno residual se alcance antes de alcanzar la temperatura de pirolisis;
 - 50 - mantener el entorno que contiene CO₂ y controlar la temperatura de dicho reactor con el fin de mantener dicha temperatura de pirolisis en la cámara de pirolisis, durante un tiempo de estancia predeterminado, en particular establecido entre 1 hora y 5 horas en respuesta a la temperatura de pirolisis y a la presión de pirolisis, obteniendo una mezcla gaseosa que contiene productos de pirolisis de la resina de poliéster insaturada y un residuo sólido que comprende las fibras de vidrio;
 - 55 - extraer la mezcla gaseosa desde la cámara de pirolisis;
 - condensar los productos de pirolisis de la mezcla gaseosa en una cámara de condensación que obtiene una fase líquida condensada, que comprende una cantidad principal del producto de pirolisis que se separa del gas no condensado, de modo que dicho líquido orgánico se puede reciclar como tal para un proceso de producción de plásticos reforzados con fibra de vidrio como una mezcla con resinas de poliéster insaturadas comerciales;
 - 60 - extraer el residuo sólido desde la cámara de pirolisis.
- 65

Según otro aspecto de la invención, los objetos indicados anteriormente se consiguen mediante un proceso para

tratar un residuo de resina de poliéster insaturada en el que se proporcionan las etapas de:

- preparar previamente un reactor, preferiblemente de acero inoxidable, que comprende una cámara de pirolisis;
- 5 - alimentación del residuo de resina de poliéster insaturada en la cámara de pirolisis;
- eliminación del oxígeno desde la cámara de pirolisis hasta una concentración de oxígeno residual predeterminada, en particular hasta que el aire se elimine prácticamente del reactor;
- 10 - creación de un entorno que contenga CO₂ en la cámara de pirolisis que tenga una concentración volúmica de CO₂ de al menos 30%, preferiblemente una concentración volúmica establecida entre 30% y 100%, más preferiblemente entre 50% y 100% e incluso más preferiblemente una concentración volúmica fijada entre 80% y 100%;
- 15 - calentar el residuo de resina de poliéster insaturada en la cámara de pirolisis y alcanzar una temperatura de pirolisis establecida entre 350°C y 550°C;
- en el que la etapa de eliminación del oxígeno y la etapa de alcanzar una temperatura de pirolisis se realiza de tal manera que la concentración de oxígeno residual se consiga antes de alcanzar la temperatura de pirolisis;
- 20 - mantener el entorno que contiene CO₂ y controlar la temperatura de dicho reactor para mantener dicha temperatura de pirolisis en la cámara de pirolisis, durante un tiempo de estancia predeterminado, en particular establecido entre 1 hora y 5 horas en respuesta a la temperatura de pirolisis y a la presión de pirolisis, obteniendo una mezcla gaseosa que contiene productos de pirolisis de la resina de poliéster insaturada;
- 25 - extraer la mezcla gaseosa de la cámara de pirolisis;
- condensar los productos de pirolisis de la mezcla gaseosa en una cámara de condensación que obtiene una fase líquida condensada, que comprende una cantidad principal del producto de pirolisis que se separa del gas no condensado, de modo que dicho líquido orgánico se puede reciclar como tal para un proceso de producción de plásticos reforzados con fibra de vidrio como una mezcla con resinas de poliéster insaturadas comerciales.
- 30

Después de la condensación, los productos de pirolisis recuperados se someten ventajosamente a investigaciones analíticas, en particular, con el fin de establecer su número de yodo, que es una estimación del número de dobles enlaces que están presentes en las moléculas y, por lo tanto, permiten evaluar si estas últimas pueden someterse a reacciones de polimerización de enlace cruzado. Un número de yodo más alto significa una mejor idoneidad de los productos de pirolisis para ser reciclados en el proceso de producción de nuevos artículos de plástico reforzado con fibra de vidrio, en una mezcla con las resinas de poliéster insaturadas disponibles comercialmente o de producción reciente, que estén libres de productos reciclados.

El proceso de pirolisis en un entorno que contiene CO₂, descrito previamente, permite obtener resultados inesperados y excelentes.

Con referencia a la parte orgánica recuperada, el tratamiento térmico de pirolisis bajo un flujo de CO₂ permite valores de rendimiento muy altos, tanto como valores absolutos como con respecto a los valores de rendimiento de otros tratamientos de pirolisis. Por ejemplo, como se muestra en el Ejemplo 1, el rendimiento del líquido orgánico alcanza sorprendentemente valores incluso superiores al 80% en peso, por lo tanto, solo se produce una pequeña cantidad de residuo orgánico que se asienta prácticamente solo sobre las fibras de vidrio, de las que se puede separar fácilmente. Los ensayos de comparación han demostrado que los procesos de pirolisis convencionales, que se realizan en un entorno de nitrógeno o de vapor, proporcionan definitivamente valores de rendimiento inferiores al 48%, a pesar de los largos tiempos de estancia y del 56% en peso, respectivamente, y dan lugar a cantidades mayores de un residuo orgánico y/o carbonoso, por ejemplo, de un material de brea, que en parte se asienta sobre las fibras de vidrio. En particular, la pirolisis de vapor produce un líquido orgánico pegajoso que forma coloides y más en particular emulsiones con agua, y que es difícil de separar de la emulsión de agua.

El Ejemplo 2 proporciona una estimación de los valores de rendimiento previstos bajo condiciones de proceso óptimas, según la invención, que son sorprendentemente incluso superiores al 96% en peso.

Además, el líquido orgánico obtenido mediante el proceso según la invención es particularmente adecuado para ser reciclado al proceso de producción de plásticos reforzados con fibra de vidrio, es decir, para una nueva polimerización como una mezcla con resinas insaturadas comerciales. Como también se ilustra en el Ejemplo 1, el líquido orgánico obtenido por una pirolisis realizada en un entorno que contiene CO₂ tiene un número de yodo tan alto como 77, en lugar de valores como 42 y 48 obtenidos en una pirolisis de nitrógeno o vapor, respectivamente.

Las mejoras mencionadas anteriormente se confirman mediante el Ejemplo 3, en los que se alcanzan valores del número de yodo I.N. entre 95 y 100. Estos valores son comparables con el valor de 179 de un prepolímero reciente

correspondiente, que contiene, sin embargo, aproximadamente un 40% de estireno, una molécula altamente insaturada. Si el estireno se separa por destilación, el número de yodo de este prepolímero, por sí solo, se reduce a 67. Si el estireno y cualquier posible producto volátil se eliminan del líquido orgánico de pirolisis, el número de yodo disminuye a un valor entre 50 y 60, que es totalmente comparable con el número de yodo del prepolímero reciente sin estireno. Los altos números de yodo del líquido de pirolisis sin estireno y los compuestos volátiles indican que el líquido de pirolisis contiene macromoléculas que proporcionan dobles enlaces disponibles para una reacción de enlace cruzado que tendría lugar al reciclado del líquido orgánico de pirolisis.

Como se señaló en el Ejemplo 5, los artículos de plástico reforzados con fibra de vidrio obtenidos a partir de una materia prima que contiene el producto orgánico recuperado por la pirolisis de la invención presentan propiedades que no se ven afectadas prácticamente con respecto a los productos plásticos reforzados con fibra de vidrio obtenidos a partir de materias primas comerciales, pero el coste de dichas materias primas es notablemente más bajo.

Además, las fibras de vidrio ininterrumpidas y perfectamente limpias se pueden obtener fácilmente a partir del residuo sólido, que por lo tanto se puede reciclar para fabricar nuevos artículos, como se explica más adelante.

De manera opcional, se puede proporcionar una etapa de reducción preliminar del tamaño, o trituración, de los residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio, por ejemplo, mediante una etapa de trituración.

La etapa de extracción de oxígeno puede realizarse haciendo que fluya un gas inerte frío, como el nitrógeno o el dióxido de carbono, para purgar el aire completamente de la cámara de pirolisis y luego precalentar la cámara de pirolisis manteniendo un flujo de dióxido de carbono, hasta que se alcance dicha temperatura de pirolisis predeterminada, y manteniendo dicha presión de pirolisis predeterminada.

La etapa de condensación se puede llevar a cabo en un condensador, que puede comprender dos o más contenedores conectados en serie enfriados desde el exterior.

En una forma de realización a modo de ejemplo, la etapa de creación de un entorno que contiene CO₂ y la etapa de eliminación de oxígeno se realizan al mismo tiempo mediante una etapa de mantener un flujo de CO₂ prácticamente puro a través de la cámara de pirolisis. La etapa de calentamiento puede realizarse al menos en parte calentando la corriente de dióxido de carbono una vez que se ha alcanzado el valor límite de la concentración de oxígeno. La presión en el reactor se puede ajustar a un nivel predeterminado incluso desde el comienzo de la etapa de calentamiento.

Como alternativa, la etapa de creación de un entorno que contiene CO₂ y la etapa de eliminación del oxígeno comprenden alternar en la cámara al menos una etapa de suministrar una cantidad de un gas inerte, en particular nitrógeno, o una cantidad de CO₂ prácticamente puro, con al menos una etapa de creación de un grado de vacío, y también comprende una etapa final para suministrar una cantidad final de CO₂ prácticamente puro a una presión predeterminada después de alternar las etapas de suministrar CO₂ y de creación de un grado de vacío.

De forma ventajosa, la concentración de oxígeno residual es inferior al 10%, preferiblemente es inferior al 5%, en particular es inferior al 2%, más en particular es inferior al 1%.

De forma ventajosa, la temperatura de pirolisis se establece entre 400°C y 500°C, preferiblemente, entre 400°C y 450°C. En este caso, el tiempo de estancia de los residuos en la cámara de pirolisis se establece preferiblemente entre 1 y 2 horas,

Por ejemplo, entre 1,5 y 2 horas. De esta manera, en condiciones de proceso óptimas, es posible recuperar más del 95% en peso de la parte orgánica de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, o de la resina de poliéster insaturada, en la forma de un líquido viscoso que se puede mezclar como tal con una resina insaturada comercial y se somete a una reacción de enlace cruzado para proporcionar artículos de plástico reforzados con fibra de vidrio cuya calidad es prácticamente la misma que la de los artículos hechos de una resina insaturada nueva por sí sola, como lo indican los Ejemplos 3 y 5. Sin embargo, es aceptable una temperatura diferente de la anterior, incluso si las temperaturas más bajas ralentizan el proceso, mientras que las temperaturas más altas aumentan la cantidad de residuos carbonosos que se depositan en las fibras.

En particular, la etapa de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis en la cámara se realiza a una presión establecida entre 0,2 y 20 bares absolutos, en particular a una presión establecida entre 1 y 10 bares absolutos. En una forma de realización a modo de ejemplo, la etapa de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis en la cámara se realiza a una presión superior a 6 bares absolutos.

De esta manera, como indica en el Ejemplo 4, el rendimiento de la fracción orgánica recuperada aumenta aún más, así como el número de yodo. Además, se obtiene una disminución de los costes asociados a la reutilización del CO₂ extraído de la cámara de pirolisis después de la condensación de los productos de pirolisis, puesto que solo se requiere una ligera compresión y un enfriamiento para almacenar el CO₂ en un tanque de recirculación. La presión

de trabajo del diseño obviamente afecta a algunas características de la planta de proceso para proporcionar el mismo, lo que afecta los costes de inversión.

Como alternativa, la etapa de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis en la cámara se realiza a una presión superior a 73 bares absolutos, es decir, a una presión supercrítica, es decir, a una presión superior a la presión crítica de CO₂. Esto aumenta aún más el rendimiento y la viscosidad del líquido, como aún se indica en el Ejemplo 4. De manera opcional, el proceso también puede comprender una etapa de recogida de un gas no condensable dejado por la etapa de condensación de la mezcla gaseosa que contiene los productos de pirolisis, que contiene CO₂, y una etapa de reciclado o recirculación de este gas no condensable en la cámara de pirolisis, que se realiza durante la etapa de creación de un entorno que contiene CO₂ y/o durante la etapa de mantenimiento del entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis. Antes de reciclarse en la cámara de pirolisis, el gas no condensable puede experimentar una etapa de purificación, en particular, para la eliminación un residuo de vapor de los productos de pirolisis, por ejemplo, mediante una etapa de combustión, y/o con el fin de eliminar la humedad del gas no condensable, por ejemplo, mediante una etapa de condensación. Después de las etapas de extracción de la mezcla gaseosa y del residuo sólido, si lo hay, de la cámara de pirolisis, también se puede proporcionar una etapa de lavado de la cámara y/o del condensador, con un disolvente de lavado, seleccionado por ejemplo entre acetona; metil-etil-cetona; tetrahidrofurano; estireno metacrilato de metilo, y mezclas de los mismos, para formar una solución de otros productos de pirolisis que quedaron en el disolvente de la cámara, así como una etapa de eliminación de esta solución de la cámara de pirolisis. Esto hace posible recuperar el producto líquido orgánico que permanece pegado en las paredes internas de la cámara de pirolisis o en las fibras de vidrio, lo que mejora aún más el rendimiento del proceso. En una forma de realización a modo de ejemplo, se pueden proporcionar etapas de:

- separar el disolvente de los otros productos de pirolisis, por ejemplo, por evaporación o destilación, para recuperar el líquido completo obtenido por la pirolisis;
- mezclar los productos de pirolisis recuperados en la etapa de separar el disolvente con los productos de pirolisis recuperados en la etapa de condensar la mezcla gaseosa.

Preferiblemente, se proporciona una etapa de recuperación del disolvente de lavado, y una etapa de recirculación del disolvente de lavado a una etapa posterior de lavado.

De forma ventajosa, si se utiliza metil-metacrilato y estireno como disolvente, se proporciona una etapa de mezclar la solución de los productos adicionales de pirolisis con los productos de pirolisis recuperados en la etapa de condensación de la mezcla gaseosa, preferiblemente según las proporciones establecidas de tal manera para obtener una mezcla que tenga un número de yodo predeterminado y/o una viscosidad predeterminada. Dicho de otro modo, el metacrilato de metilo o el estireno utilizado como solvente de extracción no se retiran del líquido orgánico, sino que se dejan en la fase orgánica, puesto que también se comportan como monómeros reticulantes, durante la producción posterior de nuevos objetos plásticos reforzados con fibra de vidrio. Esto aumenta aún más el número de yodo de la resina reciclada.

También está dentro del alcance de la invención un procedimiento para fabricar un artículo basado en una resina de poliéster termoestable, en particular un artículo hecho de un plástico reforzado con fibra de vidrio, en el que dicha resina de poliéster termoestable se obtiene a partir de una resina de poliéster insaturada, que comprende los productos de pirolisis mencionados anteriormente. De hecho, la resina recuperada se puede mezclar con el prepolímero reciente también en un porcentaje muy alto, puesto que tiene una compatibilidad química total con él mismo. En el Ejemplo 5, algunas muestras compuestas se fabrican mezclando resinas vírgenes disponibles en el mercado con el líquido producido por la pirolisis según la invención, de conformidad con proporciones de peso que varían de 5% a 20%. En ningún caso se observan inconvenientes durante la polimerización. Además, los especímenes no tenían una resistencia mecánica menor, ni una apariencia peor, con respecto a los especímenes obtenidos a partir de la resina virgen. Incluso se pueden usar cantidades mayores de material recuperado en la mezcla con el prepolímero reciente, como lo sugieren los excelentes resultados cualitativos de los ensayos del Ejemplo 5.

El residuo sólido que queda después de la etapa de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis, es decir, después de la pirolisis, también puede comprender una cierta cantidad de un depósito orgánico sólido, del cual se proporciona una etapa de separación de las fibras de vidrio, es decir, se proporciona una etapa de purificación de esta última, que se realiza ventajosamente como una etapa de calentamiento y tratamiento del residuo sólido en aire a una temperatura entre 500°C y 750°C, preferiblemente entre 600°C y 700°C, durante un tiempo predeterminado, para provocar una combustión, es decir, quemar el depósito orgánico sólido pegado en las fibras de vidrio, de tal manera que el residuo sólido contenga prácticamente solo un material inorgánico que comprende las fibras de vidrio, al final de este tratamiento.

La etapa de calentamiento y el tratamiento se pueden llevar a cabo en la cámara de pirolisis. Como alternativa, antes de dicha etapa de calentamiento y de tratamiento, se puede proporcionar una etapa para transportar el depósito orgánico sólido desde la cámara de pirolisis a una cámara de combustión donde tiene lugar la etapa de calentamiento hasta la temperatura de tratamiento, seguido del tratamiento, es decir, la calcinación.

De manera ventajosa, el proceso también puede comprender una etapa de recogida de un gas de combustión producido en la etapa de calentamiento y el tratamiento del residuo sólido, que contiene CO₂, así como una etapa de reciclado o recirculación de este gas de combustión a la cámara de pirolisis, que se realiza durante la etapa de creación de un entorno que contiene CO₂ y/o durante la etapa de mantenimiento del entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis. Antes de ser reciclado en la cámara de pirolisis, el gas de combustión puede experimentar una etapa de purificación, en particular para eliminación la humedad, por ejemplo, por condensación, y/o para eliminación de las impurezas formadas durante la combustión, como CO, NOx, hidrocarburos, por ejemplo, por oxidación catalítica.

En particular, después del tratamiento, el residuo sólido también puede contener una materia inorgánica en forma de partículas en forma de escamas y polvo, que comprende, en particular, pigmentos, o cargas o aditivos de los residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio, en particular en la parte denominada gelcoat que puede estar presente en el residuo. Preferiblemente, se proporciona una etapa para recuperar una cantidad de calor producido por dicha quemadura, y preferiblemente también una etapa para explotar el calor recuperado para precalentar el gas CO₂ y los residuos de plástico reforzados con fibra de vidrio alimentados al reactor. El residuo sólido después de la combustión se puede pesar para estimar la cantidad del depósito de residuos carbonosos que se ha quemado, como se hizo en los ensayos de laboratorio.

De manera ventajosa, después de la combustión del residuo orgánico, se proporciona una etapa para separar mecánicamente las fibras de vidrio de la materia en partículas inorgánicas antes citada. Dicha etapa de separación mecánica puede comprender al menos una etapa seleccionada entre las etapas de separación mediante sacudidas, soplado, tamizando las partículas y otros métodos bien conocidos para separar fracciones de sólidos de diferente forma y tamaño, a fin de obtener una materia de fibra limpia. Como muestran en los Ejemplos 1, 4 y 5 siguientes, si el residuo sólido se trata como se indicó anteriormente, se recuperan las fibras de vidrio intactas y perfectamente limpias, que se encuentran prácticamente en las mismas condiciones que antes del uso. Por lo tanto, las fibras recuperadas pueden sustituir completamente las nuevas fibras de vidrio en blanco en la producción de nuevos productos y productos semiacabados de plástico reforzado con fibra de vidrio, o en cualquier material reforzado con fibra de vidrio.

Según su longitud, estas fibras recuperadas se pueden reciclar directamente como hebras cortadas, es decir, fibras cortadas, cuya longitud suele variar entre 3 mm y 25 mm, o como fibras molidas, es decir, fibras trituradas cuya longitud es aproximadamente de 0,1 mm y 0,5 mm, en particular entre 0,1 mm y 0,2 mm, para las mismas aplicaciones que las nuevas fibras de vidrio. En particular, las fibras cortadas se pueden usar para hacer las láminas o esterillas mencionadas anteriormente. Las fibras cortadas también pueden reutilizarse en una matriz de resina, mezclándolas en estado seco o alimentándolas continuamente de conformidad con una velocidad de alimentación de peso o volumen prefijadas, o en la materia de hormigón y yeso. La matriz de resina se puede utilizar como carga de refuerzo en artículos fundidos, con el fin de mejorar su reactancia, así como en el ensamblado de masticos y yesos. En su lugar, las fibras molidas se pueden usar como material de refuerzo en:

- artículos de fundición, en particular hechos de resinas termoestables: de hecho, su poder espesante es menor, con respecto a las fibras cortadas, por lo que se pueden usar mayores cantidades de las mismas, sin reducir la fluidez del material de fundición;
- en yesos y masillas de ensamblaje, que son materiales termoestables;
- en resinas epoxídicas, para la preparación de yesos de alta resistencia.

Ambos tipos de fibras se pueden mezclar con las fibras de carbono y para-aramida para hacer tejidos mixtos, con el fin de equilibrar algunas características de estos materiales, para optimizar algunas relaciones de propiedad/peso y para reducir el coste de producción de los artículos.

También se inscribe en el campo de la invención un proceso para fabricar un artículo en un material compuesto que comprende una etapa de mezclar un material base, en particular un material polimérico tal como una resina de poliéster, con un material de refuerzo que comprende las fibras de vidrio separadas de dicho residuo orgánico como se describe anteriormente.

En una forma de realización a modo de ejemplo, el reactor comprende un lecho 51 de un material de relleno inerte, por ejemplo cuerpos de relleno tales como anillos de Raschig, en una zona de entrada de CO₂ próxima a un orificio de entrada de CO₂ de la cámara de pirolisis, el material de relleno dispuesto para permitir que el CO₂ fluya a través de dicho lecho de material inerte 51 antes de alcanzar el material de residuo dispuesto en una zona de pirolisis libre de material de relleno de la cámara, y dispuesto para transmitir una cantidad de calor al CO₂ para precalentar el CO₂ antes de alcanzar el residuo.

La etapa de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis pueden comprender una etapa de alimentación continua de CO₂ prácticamente puro a la cámara de pirolisis, mientras que la etapa de extraer la mezcla gaseosa de la cámara también se realiza continuamente durante la etapa de mantener el entorno que

contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis, para mantener una presión predeterminada dentro de la cámara.

5 En una forma de realización a modo de ejemplo, en la etapa de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis, durante la cual se produce la pirolisis, la etapa de alimentación de los residuos a la cámara de pirolisis, y posiblemente también la etapa de extraer el residuo sólido, se realiza de forma continua. Ventajosamente, en este caso, la alimentación continua de CO₂, la extracción de la mezcla gaseosa y la alimentación de los residuos en la cámara de pirolisis, que tiene preferiblemente una forma tubular, se realizan de tal manera que se mantiene un flujo a contracorriente de la corriente de gas que, al entrar en la cámara de pirolisis, está formada prácticamente por el CO₂ suministrado y que, al fluir dentro de la cámara de pirolisis, se enriquece en 10 productos de pirolisis que forman dicha mezcla gaseosa que contienen productos de pirolisis, por una parte, y el flujo sólido que, al fluir dentro de la cámara, pasa de los residuos al residuo sólido, por otro lado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 La descripción de la invención se entenderá mejor con referencia a las figuras adjuntas que representan una realización de la misma, a título de ejemplo, pero no limitativo, y en donde:

- la Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso según la invención;
- 20 - las Figuras 2, 3 muestran formas alternativas para la eliminación del oxígeno y la creación de un entorno que contenga CO₂ desde/en la cámara de pirolisis;
- la Figura 4 muestra un diagrama de una posible planta para tratar termoquímicamente un residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio bajo un flujo de gas CO₂, según la invención, que puede funcionar a diferentes 25 valores de presión y temperatura;
- la Figura 5 es un diagrama de flujo que muestra varias realizaciones a modo de ejemplo del proceso según la invención;
- 30 - la Figura 6 muestra la estructura química de una parte de una resina termoestable basada en ácido fumárico, donde se destaca el enlace intermolecular de estireno;
- la Figura 7 muestra un perfil de temperatura típico del reactor tubular de las Figuras 8 y 9 durante los ensayos de los Ejemplos 3 y 4;
- 35 - la Figura 8 muestra esquemáticamente un reactor tubular, del mismo tipo que el utilizado para los ensayos de pirolisis de laboratorio;
- la Figura 9 muestra una etapa de introducción de una muestra de plástico reforzado con fibra de vidrio en un reactor de pirolisis tubular según la invención, en un ensayo de pirolisis de laboratorio.
- 40 - la Figura 10 muestra las piezas de plástico reforzado con fibra de vidrio utilizadas en los ensayos de laboratorio de los ejemplos, que también contienen una capa de gelcoat;
- 45 - las Figuras 11 a 13 muestran diagramas termogravimétricos de muestras de residuos a una temperatura constante de 350°C, 375°C y 425°C, respectivamente, durante 3 horas bajo flujo de CO₂, como en las condiciones de pirolisis según la invención;
- las Figuras 14 a 16 ilustran muestras de plástico reforzado con fibra de vidrio obtenidas mezclando una cantidad de prepolímero reciente con 5%, 10% y 20%, respectivamente, de un material reciclado producido en los 50 ensayos de la Tabla 3;
- la Figura 17 muestra una comparación de colores de las muestras de plástico reforzado con fibra de vidrio de las Figuras 14 a 16;
- 55 - la Figura 18 ilustra vistas laterales de muestras de plástico adecuadamente reforzadas con fibra de vidrio de las Figuras 14 a 16;
- las Figuras 19 y 20 ilustran muestras de fibras de vidrio obtenidas después del tratamiento de pirolisis solo y 60 después del tratamiento de calcinación adicional, respectivamente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

65 La Figura 1 muestra esquemáticamente el proceso, de conformidad con una forma de realización a modo de ejemplo de la invención, para recuperar los componentes de un residuo 21 que comprende una resina de poliéster insaturada, por ejemplo, una resina ortoftálica, isoftálica o viniléster, en particular un residuo de plástico reforzado

con fibra de vidrio.

Después de la etapa 105 de preparar previamente un reactor 5, se proporciona una etapa 110 de alimentación los residuos 21 a una cámara de pirolisis 52 del reactor, una etapa 120 de eliminación de oxígeno atmosférico, hasta que se obtiene una concentración residual predeterminada CR inferior al 10% alcanzado, preferiblemente inferior al 5%, en particular inferior al 2%, más en particular inferior al 1%. La concentración residual predeterminada CR también puede ser de unas pocas ppm, y también se proporciona una etapa 125 para la creación de un entorno que contenga CO₂, con una concentración volúmica de CO₂ tan alta como o mayor que 30%, preferiblemente mayor que 50%, más preferentemente superior al 80%. Posteriormente, se calienta 130 residuos 21 hasta alcanzar una temperatura de pirolisis TP, 131, entre 350°C y 550°C, preferiblemente entre 400 y 500°C, de tal manera que se alcanza la concentración de oxígeno residual CR antes de alcanzar la temperatura de pirolisis TP. Sigue una etapa 140 para mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis TP durante un tiempo de estancia predeterminado, que depende de la temperatura de pirolisis, durante la cual se produce una pirolisis de la resina de poliéster. Con una temperatura de pirolisis TP entre 400°C y 450°C, el tiempo de estancia se puede elegir entre 1 hora y 2 horas, en particular entre 1,5 y 2 horas.

La pirolisis 140 produce una mezcla gaseosa 30 que contiene productos de pirolisis 33 y, en una forma de realización a modo de ejemplo del proceso en el que se trata un residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio, también se obtiene un residuo sólido 60 que comprende una cantidad de fibras de vidrio 62. Una etapa 150 sigue la extracción de la mezcla gaseosa 30 desde la cámara de pirolisis 52 y una condensación 151 de los productos de pirolisis 33 de la mezcla gaseosa 30, en una cámara de condensación 10', 10", así como una extracción 160 del residuo sólido 60, si corresponde.

Los productos de pirolisis 33 se usan preferiblemente en un proceso de producción, no mostrado, para fabricar nuevos artículos que comprenden resinas de poliéster termoestables, en particular artículos de plástico reforzados con fibra de vidrio, donde la resina de poliéster se obtiene mediante el enlace cruzado de una mezcla de un poliéster insaturado reciente y productos de pirolisis 33.

Las etapas 125 y 120 de crear el entorno que contiene CO₂ y de eliminación de oxígeno se pueden hacer al mismo tiempo (Figura 3) haciendo que una corriente de CO₂ prácticamente pura 20 fluya a través de la cámara de pirolisis 52. En cambio (Figura 2), estas etapas pueden realizarse alternando al menos una etapa 121 para suministrar una cantidad de un gas inerte, o de CO₂ prácticamente puro, con al menos una etapa 122 de eliminación del gas con el fin de crear un grado de vacío en la cámara de pirolisis 52, y luego realizar una etapa final 123 de suministro de una cantidad de 20' de CO₂ prácticamente puro a una presión prefijada.

En una versión semicontinua del proceso, durante la etapa 140 de pirolisis, es decir, mientras se mantiene el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis TP, la corriente de CO₂ se alimenta de manera prácticamente continua a la cámara de pirolisis 52 y se extrae 150 de la mezcla gaseosa 30 se realiza también de manera continua, a fin de mantener una presión predeterminada dentro de la cámara de pirolisis 52.

Durante la pirolisis, el residuo 21 que alimenta 110 también puede realizarse de manera continua. En este caso, la alimentación de CO₂, la extracción de gas 150 y el residuo 21 de alimentación 110 se realizan de tal manera para mantener en la cámara de pirolisis 52 las condiciones de flujo a contracorriente de la corriente de gas que, al entrar en la cámara, se forma prácticamente por suministro de CO₂ 20 y que, mientras fluye dentro de la cámara de pirolisis 52, se enriquece en productos de pirolisis, formando la mezcla gaseosa 30 que contiene los productos de pirolisis, y la corriente de residuos sólidos 21 se convierte en un residuo sólido 60. Por ejemplo, estas condiciones de flujo pueden crearse en un reactor de pirolisis tubular 5, tal como un horno giratorio. En una versión continua del proceso, también la extracción de residuos sólidos 60 se realiza de manera continua 160.

La etapa 140 de mantener el entorno que contiene CO₂ y la temperatura de pirolisis TP en la cámara de pirolisis 52 se puede llevar a cabo a una presión prácticamente atmosférica, o a una presión de aproximadamente 0,2 bar absolutos, o a una presión superior a la presión atmosférica, que puede ser más baja o más alta que la presión crítica de CO₂, que es de aproximadamente 73 bar absolutos.

Las realizaciones a modo de ejemplo del proceso se muestran esquemáticamente en la Figura 5, donde las etapas principales de la Figura 1 están representadas por líneas gruesas. Las etapas que se muestran en líneas delgadas en la misma figura son opcionales e independientes entre sí, mientras que las alternativas de proceso se muestran mediante líneas de puntos.

En una forma de realización a modo de ejemplo del proceso, se puede proporcionar una etapa 152 para recoger un gas 32 no condensable, es decir, un residuo gaseoso de condensación 151, seguido de una etapa 155 de reciclado de gas 32 no condensable en la cámara 52 de pirolisis, durante la creación 125 del entorno que contiene CO₂ y/o durante la pirolisis 140. De manera opcional, antes de ser reciclado, el gas 32 no condensable puede experimentar una etapa 153 de eliminar un residuo de vapor 34 que contiene productos de pirolisis, por ejemplo, por combustión, y/o una etapa 156 de eliminación de una cantidad de humedad 36, por ejemplo, por condensación. En particular, la combustión 153 para eliminación del residuo de vapor 34 se realiza antes de la eliminación de humedad 156. En una

forma de realización a modo de ejemplo, se proporciona una etapa 170 de lavado de la cámara de pirolisis 52 y/o de la cámara de condensación con un disolvente 40, después de la extracción 150 de la mezcla gaseosa 30 de la cámara de pirolisis 52, para formar una solución 42 de otros productos de pirolisis 44, que se retira, 171, de la cámara de pirolisis 52.

5 A modo de ejemplo, el disolvente 40 puede ser acetona, metil-etil-cetona, tetrahidrofurano, solo o mezclado entre sí. Estos disolventes se someten ventajosamente a una separación 180 de otros productos de pirolisis 44, normalmente por evaporación o destilación, que puede ir seguida de una etapa 185 de mezclar estos últimos con productos de pirolisis 33 obtenidos de la condensación 151. Estos disolventes posiblemente pueden recuperarse y reutilizarse en
10 una próxima etapa de lavado (no ilustrada). El disolvente 40 también puede ser metacrilato de metilo o estireno, solos o mezclados entre sí, en este caso la separación 180 se omite preferiblemente, y la solución 42 se somete de forma ventajosa a una etapa de mezcla 186 con productos de pirolisis 33 procedentes de la condensación 151. De forma preferible, según las proporciones establecidas de tal manera que se obtenga un número de yodo predeterminado y/o una viscosidad predeterminada de los productos de pirolisis después de la etapa de mezcla 186.

15 El residuo sólido 60 de la pirolisis 140 del residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio 21 normalmente comprende un depósito orgánico sólido 64, que se adhiere a las fibras de vidrio 62. En una forma de realización a modo de ejemplo, el proceso proporciona una separación 190 de dicho depósito. La separación 190 se realiza preferiblemente tratando el residuo sólido 60 en aire a una temperatura establecida entre 500°C y 750°C, preferiblemente entre 600°C y 700°C durante un tiempo de tratamiento predeterminado, para quemar el depósito orgánico sólido 64 y para recuperar fibras de vidrio 62 prácticamente limpias, aparte de un posible polvo inorgánico y partículas debido a los aditivos que estaban presentes en los plásticos reforzados con fibra de vidrio o en una capa de gelcoat, que se puede eliminar, por ejemplo, simplemente agitando, soplando o tamizando las fibras de vidrio. De
20 manera opcional, se puede proporcionar una etapa, no mostrada, para recuperar el calor producido por la combustión 190, que se puede usar para precalentar CO₂ 20 y residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio 21 cuando se alimenta al reactor 5. La separación 190 se puede realizar en la cámara de pirolisis 52, o puede ser precedida mediante una etapa de transporte del residuo sólido 60 desde la cámara de pirolisis 52 a una cámara de combustión, no mostrada, donde el residuo puede calentarse hasta la temperatura de tratamiento, seguido de la etapa de tratamiento, normalmente de una calcinación. El proceso puede comprender una etapa 192 de recogida de un gas de combustión 66 seguido del reciclado de gas de combustión 66 en la cámara de pirolisis 52, durante la creación 125 del entorno que contiene CO₂ y/o durante la pirolisis 140. De manera opcional, antes de ser reciclado, el gas de combustión 66 puede someterse a una eliminación 196 de una cantidad de humedad 67, por ejemplo, por condensación.

35 En una forma de realización a modo de ejemplo, el gas de combustión 66 y/o el gas no condensable 32, pueden experimentar una etapa 154 y/o 184 de purificación para eliminación de las impurezas posiblemente generadas/dejadas en la etapa de combustión 153 y/o 190, que pueden contener, por ejemplo, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, o incluso hidrocarburos, la etapa de purificación 184 que proporciona, por ejemplo, un tratamiento de oxidación catalítica.

40 En una forma de realización a modo de ejemplo, el gas de combustión 66 y el gas no condensable 32 pueden unirse en una corriente, no mostrada, que se recicla en la cámara de pirolisis 52, durante la creación 125 del entorno que contiene CO₂ y/o durante la pirolisis 140. De manera opcional, esta corriente, antes de ser reciclada, puede experimentar una etapa 153 de eliminación de un residuo de vapor que contiene productos de pirolisis, por ejemplo, por combustión, y/o una etapa 156 de eliminación de una cantidad de humedad, por ejemplo, por condensación.

50 Las fibras de vidrio recuperadas 62 se pueden usar en un proceso de producción, no mostrado, para obtener nuevos artículos de un material compuesto reforzado con fibra de vidrio, en particular de plásticos reforzados con fibra de vidrio, que sustituyen total o parcialmente a las fibras de vidrio recientes.

En los ensayos descritos en los ejemplos, se han utilizado reactores tubulares de acero inoxidable AISI 304, cuya longitud L era de 85 cm.

55 Cada reactor tubular comprendía una parte de una longitud L_r de 12,5 cm dispuesta entre un extremo y una cámara central de pirolisis de longitud L_p que contenía un lecho 51 de un material inerte que consistía en anillos de Raschig, de modo que la alimentación de gas del reactor entró en contacto con un lecho de material inerte 51 antes de entrar en contacto con los residuos en la cámara de pirolisis, para precalentarse antes de llegar a la zona de pirolisis o cámara 52.

60 El reactor de laboratorio se dispuso en un horno 6 provisto de un sistema de control de temperatura, para obtener una temperatura entre 400°C y 450°C en la cámara de pirolisis. Otro lecho de anillos Raschig 51 se dispuso en una parte del extremo del reactor de longitud L_r de 12,5 cm, que se dejó fuera del horno 6.

65 En los ejemplos descritos a continuación, los residuos 21 comprendían placas de plástico reforzado con fibra de vidrio a base de resinas de poliéster insaturadas, más en detalle, las resinas ortoftálicas, isoftálicas y viniléster, que se habían descompuesto en porciones de tamaño adecuado, por ejemplo, de 0,3 a 0,8 de anchura x 1 a 6 cm de

longitud para un reactor de laboratorio más pequeño, y en porciones de tamaños tales como 1 a 2 cm de anchura y 10 a 15 cm de longitud, para un reactor de laboratorio más grande.

5 En los ensayos de laboratorio de los Ejemplos, la presión en la cámara de pirolisis se ajustó a un valor predeterminado desde el comienzo del calentamiento.

10 La Figura 4 es una vista esquemática de una posible planta de producción o línea 100 para realizar el proceso según la invención. Esta vista esquemática también se refiere al equipo de laboratorio utilizado para realizar los ensayos de pirolisis en presencia de CO₂, según la invención, y en presencia de gas inerte, de conformidad con métodos bien conocidos de referencia, con fines de comparación.

15 La línea de producción 100 comprende un reactor preferiblemente tubular 5. La línea 100 y el reactor 5 pueden configurarse para la alimentación continua tanto del residuo 21 como del CO₂ 20, y para extraer continuamente los productos de pirolisis, junto con un exceso de CO₂, con el fin de proporcionar un proceso continuo. En este caso, el reactor 5 puede ser un horno giratorio. Como alternativa, la línea 100 y el reactor 5 pueden configurarse para la disposición de una carga de residuos 21 en el reactor 5 al comienzo de un ciclo de pirolisis, para extraer un residuo sólido de la carga al final del ciclo, para alimentación continua del CO₂, y para extraer continuamente los productos gaseosos de la pirolisis junto con el exceso de CO₂, para proporcionar un proceso semicontinuo. Como alternativa, la línea 100 y el reactor 5 pueden configurarse para la disposición de una carga de residuos 21 y de CO₂ en el reactor 5 al comienzo de un ciclo de pirolisis y para extraer el residuo sólido y los productos de pirolisis del gas junto con el exceso de CO₂, con el fin de proporcionar un proceso por lotes.

25 La línea de producción 100 también comprende una fuente de dióxido de carbono 1, en el equipo utilizado para los ensayos descritas a continuación en una botella de gas 1. Se proporciona un dispositivo de control para ajustar el caudal de dióxido de carbono a un valor predeterminado, que comprende un sensor de flujo 2, que en el equipo de laboratorio era un medidor de flujo asociado con una válvula de control manual. Sin embargo, se puede proporcionar un dispositivo de control remoto 2' para la lectura a distancia y posiblemente registrar el flujo de CO₂, que también puede asociarse a una válvula de control, no mostrada, operada por una señal de control producida por el dispositivo de control a distancia 2' en respuesta a un punto de ajuste del caudal y a un valor de caudal de corriente proveniente del sensor 2. También se proporciona un dispositivo para medir la temperatura dentro del reactor 5, que puede comprender una pluralidad de sensores 4, tales como termopares, dispuestos en posiciones respectivas dentro del reactor 5. En el equipo de laboratorio, se utilizó un termopar 4 insertado de forma deslizable dentro de una funda de 4" que consiste en un tubo de acero inoxidable pasante de 1/8" (3,2 mm), dispuesto a lo largo del eje del reactor tubular 5, cuya posición de lectura podría ajustarse a lo largo de toda la longitud del reactor L, con el fin de determinar el perfil de temperatura axial.

40 En el equipo de laboratorio, el reactor 5 se dispuso en una cámara tubular del horno 6, con sus dos extremos 5a, 5b sobresaliendo del mismo, para llegar fácilmente a los orificios de entrada y salida del gas y de los productos de pirolisis, respectivamente. El horno tenía un sistema de control de temperatura 3 configurado para establecer una temperatura predeterminada, en particular entre 400°C y 450°C, dentro de la cámara de pirolisis 52 del reactor 5.

45 Los reactores consistían en dos tubos de la misma longitud L de 85 cm, pero de diferentes diámetros interiores Φ , uno más pequeño, 15 mm y uno más grande, 40 mm, como se muestra esquemáticamente en la Figura 8. En ambos casos, las partes extremas del reactor 5 sobresalieron 12,5 cm fuera del horno.

50 En una forma de realización a modo de ejemplo, el reactor de pirolisis tubular 5 comprende una zona de precalentamiento próxima al orificio de entrada de los residuos. Esta zona de precalentamiento contiene preferiblemente un lecho de material inerte 51, que comprende, por ejemplo, cuerpos de llenado tales como anillos Raschig, de modo que el gas alimentado al reactor 5 entra en contacto con el lecho de material inerte 51 antes de entrar en contacto con los residuos cargados en el reactor. De esta manera, el gas puede precalentarse antes de llegar a la cámara de pirolisis 52, donde se disponen los residuos 21.

55 En el reactor 5 más grande, la zona de precalentamiento 5a incluía anillos de Raschig en la parte final del reactor 5 que sobresalía del horno 6. Otro lecho de anillos de Raschig 51 de 12,5 cm de longitud se dispuso en la parte del extremo opuesto al reactor 5, que también sobresale fuera del horno 6.

60 El orificio de salida de los productos de pirolisis del reactor 5 está conectado neumáticamente con un recipiente de recogida 7, preferiblemente configurado para contener una presión interna predeterminada. El recipiente de recogida 7 está provisto de forma ventajosa de un sistema de refrigeración 7', en particular, en el equipo de laboratorio, está sumergido por un fluido refrigerante y con un sensor de presión interno. Una válvula de control de presión 9 está dispuesta a lo largo de un conducto de ventilación 9' del recipiente de recogida 7 para mantener la presión flujo arriba de la válvula 9 y, por lo tanto, dentro del recipiente de recogida 7 a un valor predeterminado, lo que se indica mediante un sensor de presión 8. También se proporciona un sistema 10 para condensar y recoger los productos de pirolisis, que en el equipo de laboratorio está compuesto por dos dispositivos dispuestos en serie 10', 10'', cada uno de los cuales incluye un recipiente de recogida sumergido en un baño de enfriamiento, y un condensador de reflujo montado a cada recipiente, trabajando a presión atmosférica. Un conducto de purga o ventilación 11 sale del

segundo condensador para el gas no condensado.

Se ha utilizado el reactor más pequeño:

- 5 - en los ensayos del Ejemplo 1, para comparar el rendimiento que se puede obtener en una pirolisis realizada en presencia de dióxido de carbono, con el rendimiento que se puede obtener en una pirolisis convencional, en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno y vapor, y para comparar las diferentes condiciones de operación si hay dióxido de carbono presente;
- 10 - en los ensayos del Ejemplo 4 que se llevaron a cabo en presencia de dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

En cambio, el reactor más grande se ha utilizado en los ensayos del Ejemplo 3 y en las del Ejemplo 4 que se llevaron a cabo en condiciones subcríticas, con el fin de obtener una cantidad de producto orgánico recuperado lo suficientemente grande como para investigar la reciclabilidad mediante pruebas tecnológicas que son comúnmente utilizadas en la práctica industrial, como se describe en el Ejemplo 5. En los ensayos, las muestras se tomaron de residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio provenientes de diferentes industrias, en forma de listeles de tamaño estándar predeterminado, que han sido adecuadamente mezclados, para obtener muestras que puedan representar las diferencias de composición de los residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio que pueden ocurrir en un proceso de recuperación industrial. De hecho, en las producciones de plásticos reforzados con fibra de vidrio, a) la relación resina/fibra, es decir, la relación orgánica/inorgánica puede variar en un rango de valores, dependiendo del operador que realice el ciclo de producción, así como en las prestaciones de un artículo en particular y en las especificaciones de diseño relacionadas; b) además, se pueden usar diferentes tipos de resinas de poliéster, es decir, resinas ortoftálicas, isoftálicas o viniléster. Las muestras a analizar se tomaron de la mezcla de muestras descrita anteriormente.

Ejemplos

Ahora se realizará una descripción de los ensayos de los ejemplos 1 a 5, seguida de los datos de prueba de cada ejemplo y de las conclusiones que se pueden extraer de las mismas.

En los ensayos, se han utilizado residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio hechos de resinas de poliéster insaturadas de tipo oroftálico, isoftálico y viniléster, obtenidas mediante reacciones de policondensación que implican la presencia de etilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

Para todos los ensayos, dados en los ejemplos 1 a 5, se ha calculado un balance de masa, para determinar las cantidades de material orgánico recogido como líquido reciclable, la cantidad de material orgánico depositado en las fibras como un residuo carbonoso y la cantidad de material orgánico perdido debido a la manipulación del material y/o a la formación de compuestos no condensables. Todos estos datos se dan a continuación. Los ejemplos sirven solo para ilustrar la invención, y no deben considerarse limitativos.

Ejemplo 1 - Comparación de la eficiencia de la pirolisis realizada en presencia de diferentes gases, tales como: nitrógeno, vapor, dióxido de carbono y verificación de la relación orgánica/inorgánica de los plásticos reforzados con fibra de vidrio.

Los ensayos de pirolisis se han llevado a cabo en un entorno de dióxido de carbono, según la invención, y los ensayos de pirolisis también se han llevado a cabo en entornos de nitrógeno y vapor, para fines de comparación, utilizando el equipo de laboratorio que se muestra esquemáticamente en la Figura 4, y en las condiciones que se resumen en la Tabla 1.

- Tabla 1 -

Condiciones de operación de los ensayos comparativas de pirolisis de plásticos reforzados con fibra de vidrio en presencia de nitrógeno, vapor y dióxido de carbono			
Pirolisis en:	Nitrógeno	Vapor	CO ₂
Temperatura °C	400	420	420
Caudal de gas	20	0,5	20
Tiempo (hrs.)	5	5	5
Presión (bar)	1	1	1

Los resultados de los ensayos de pirolisis, así como de la combustión del residuo sólido que contiene las fibras de vidrio, se resumen en la Tabla 2. Los ensayos analíticos, como la determinación del número de yodo y el análisis de

infrarrojos, se han realizado en el líquido obtenido.

- Tabla 2 -

Rendimiento de los productos orgánicos recuperados por una pirolisis de plástico reforzado con fibra de vidrio bajo flujo de nitrógeno, vapor y dióxido de carbono.					
Gas	Masa inicial de plástico reforzado con fibra de vidrio (g)	Líquido recuperado por pirolisis (g)	Residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (g)	Pérdidas orgánicas tras la pirolisis (g)	Residuo sólido (g) después de la calcinación
N ₂	23,72	7,22	13,33	3,17	8,65
H ₂ O	25,0	8,85	12,25	3,9	9,14
CO ₂	10,08	5,1	3,9	1,08	3,68

5 Además, una muestra de plástico reforzado con fibra de vidrio similar a la utilizada en los ensayos de pirolisis, de un peso de 8,30 g, se calcinó como tal a 650°C durante la noche, y se obtuvieron 3,05 g de un residuo sólido consistente en fibras de vidrio y de la fracción inorgánica del gelcoat. La parte orgánica de los plásticos reforzados con fibra de vidrio es, por lo tanto, del 63,3% en peso, mientras que el residuo inorgánico total es del 36,7%.

10 Pirolisis en presencia de nitrógeno.

15 La resina recuperada es el 30,4% del peso inicial de plástico reforzado con fibra de vidrio. Si solamente los compuestos orgánicos están presentes en los plásticos reforzados con fibra de vidrio, en estos ensayos del 63,5% del peso total, se toman como referencia para el rendimiento, se puede calcular un valor del 48% en peso. Del balance de masa, se obtiene una pérdida de 3,17 g que no se ha recogido junto con el líquido obtenido por condensación, que es el 13,4% de la muestra inicial. Un examen visual de los plásticos reforzados con fibra de vidrio después del tratamiento mostró un abundante depósito carbonoso en la superficie de las fibras. Al calcinar las fibras cubiertas con este depósito en aire a 650°C durante 5 horas, se podría recuperar completamente una cantidad de 8,65 g de fibras de vidrio limpias, es decir, el 36,5% de los plásticos iniciales reforzados con fibra de vidrio, que es un valor experimental que se ajusta al valor obtenido de la prueba de calcinación directa. Se ha obtenido una parte del líquido de pirolisis lavando repetidamente el reactor y los tubos de conexión con acetona.

25 Del análisis cuantitativo de las insaturaciones, un número de yod I.N. = 42 g I₂/100 g de muestra se obtiene, que corresponde a 0.1653 moles de insaturaciones por 100 g de muestra.

Pirolisis en presencia de vapor.

30 En presencia de vapor, la pirolisis tiene lugar junto con reacciones de hidrólisis y efectos de solvólisis. El caudal de agua de refrigeración se ha reducido para evitar un enfriamiento excesivo durante la evaporación.

35 El agua, que está presente como vapor, actúa como un portador y como un reactivo. La resina recuperada tanto directamente como por lavado con acetona, es del 35,4% del peso inicial de los plásticos reforzados con fibra de vidrio. Si solo los compuestos orgánicos presentes en los plásticos reforzados con fibra de vidrio, en estos ensayos del 63,4% del peso total, se toman como referencia para el rendimiento, se puede calcular un valor del 56% en peso. A partir del balance de masa, se obtiene una pérdida de 3,9 g que no se ha recogido junto con el líquido obtenido por condensación, que es el 15,6% de la muestra inicial. Los plásticos reforzados con fibra de vidrio, tratados térmicamente con agua, tenían una superficie rota y mostraban un depósito carbonoso considerable en la superficie de las fibras, que desapareció completamente, sin embargo, transcurridas 5 horas de calcinación en aire a 650°C. El peso del depósito carbonoso es de 3,1 g, y el residuo sólido inorgánico después de la calcinación, evaluado experimentalmente, es del 36,6% del peso total, que se ajusta al valor del 36,7% obtenido por calcinación directa de una muestra de los plásticos iniciales reforzados con fibra de vidrio. La suspensión de residuos líquidos y agua a la salida del reactor se ha sometido a varios ciclos de separación y lavado con agua dulce. Del análisis cuantitativo de las insaturaciones, un número de yodo I.N. = 48 g I₂/100 g se obtuvieron de muestra, lo que corresponde a 0.1914 moles de insaturaciones por 100 g de muestra. La separación de la resina del agua condensada resultó ser una operación difícil, puesto que el material obtenido era pegajoso y una parte de él permaneció pegada en las paredes del recipiente de recogida, mientras que otra parte se dispersó en forma coloidal en el agua.

50 Pirolisis en presencia de CO₂.

La resina recuperada tanto directamente como por lavado con acetona, es el 50,6% del peso inicial de los plásticos reforzados con fibra de vidrio. Si solo los compuestos orgánicos presentes en los plásticos reforzados con fibra de vidrio, en estos ensayos del 63,5% del peso total, se toman como referencia para el rendimiento, se puede calcular

un valor del 80% en peso, que es claramente superior al rendimiento obtenido en los ensayos de pirolisis en entorno de nitrógeno, 48%, y en un entorno de vapor, 56%, incluso en las condiciones de operación no optimizadas que se pueden obtener en un ensayo de laboratorio. Del balance de masa se obtiene una pérdida de 1,08 g de resultados, que es el 10,7% de la muestra inicial, debido a la manipulación del material y/o a la formación de compuestos volátiles. Si se toma en cuenta la materia orgánica total recuperada por la pirolisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, es decir, que incluye también la fracción perdida debido a las manipulaciones y/o a la formación no condensable, la pirolisis bajo CO₂ permite una conversión de materia orgánica tan alta como el 97% en peso.

Sorprendentemente, el tratamiento térmico en CO₂ produce un residuo líquido que es más abundante y homogéneo que en los casos anteriores, y que está libre de dispersiones coloidales. El residuo viscoso es menos espeso y pegajoso. Del análisis cuantitativo de las insaturaciones, se obtiene un número de yodo I.N. = 77 g I₂/100 g de muestra, que corresponde a 0.3035 moles de insaturaciones por 100 g de muestra, contra 42 y 48 en los casos de pirolisis en un entorno de nitrógeno y en un entorno de vapor, respectivamente.

La muestra, después del tratamiento, tiene un depósito carbonoso similar al grafito muy delgado, y después de la calcinación a 650°C durante 5 h, el depósito carbonoso y/o orgánico en la superficie de las fibras de vidrio se quema completamente, y se obtienen 3,68 g de fibras de vidrio, que contienen también la parte inorgánica del gelcoat, que se puede separar fácilmente agitando o soplando las fibras de vidrio, que se obtiene por lo tanto sin romper y perfectamente limpio. En este caso, el valor experimental del residuo sólido después de la calcinación es del 36,5%, que se ajusta al valor del 36,7% obtenido por calcinación directa de los plásticos reforzados con fibra de vidrio.

Ejemplo 2 - Análisis termogravimétrico de muestras de plástico reforzado con fibra de vidrio bajo un flujo de CO₂ a varias temperaturas, para identificar las condiciones óptimas del proceso.

Después de constatar que la pirolisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio en presencia de CO₂ hace posible recuperar prácticamente toda la parte orgánica como una resina polimerizable, se han realizado pruebas de descomposición térmica en pequeñas muestras de plástico reforzado con fibra de vidrio en un equilibrio termogravimétrico, bajo un flujo de CO₂ y a tres temperaturas de pirolisis diferentes, es decir, a 350°C, 375°C y 425°C, para evaluar:

- el tiempo de reacción requerido para completar la pirolisis y la temperatura óptima de pirolisis,
- el rendimiento que se puede permitir,

en condiciones de proceso óptimas, es decir, con un control perfecto de la temperatura en el reactor y bajo un alto flujo de CO₂ en la muestra. Las temperaturas de pirolisis se alcanzaron rápidamente y luego se mantuvieron. Las Figuras 11, 12 y 13 muestran los resultados, respectivamente, para tres temperaturas de pirolisis.

Como se muestra claramente en la Figura 13, el tiempo para una pirolisis completa es de aproximadamente una hora a 420°C y aproximadamente 2 horas a 375°C, mientras que se requieren de 4 a 5 horas a 350°C. A 425°C, la pirolisis es particularmente rápida, puesto que se observa una pérdida de peso de aproximadamente 62% en solo 75 minutos, y algunos efectos ya son evidentes a aproximadamente 375°C. Por lo tanto, es preferible mantener la temperatura de pirolisis entre 400°C y 450°C durante 1,5 - 2 horas. Estas condiciones de operación se han utilizado en los ensayos de los ejemplos posteriores, que se realizan en un reactor más grande (Figuras 8 y 9).

Además, al comparar el diagrama de temperatura de la pirolisis a 425°C con el diagrama de temperatura de la calcinación, se puede argumentar que la pirolisis, en condiciones de proceso óptimas, puede proporcionar un rendimiento tan alto como el 95% en peso o mayor. De hecho:

- en condiciones de reacción óptimas, la pirolisis puede proporcionar la recuperación de aproximadamente el 62% en peso de la fase orgánica, como lo muestran los ensayos termogravimétricos bajo flujo de CO₂;
- en una prueba de combustión en aire de una muestra de plástico reforzado con fibra de vidrio, también realizada siempre en un equilibrio termogravimétrico, la pérdida de peso debida a la destrucción de la parte orgánica resultó ser del 64%, según la prueba de calcinación directa del Ejemplo 1.

Por lo tanto, el rendimiento óptimo de la fracción orgánica recuperada se puede calcular como $62/64 = 97\%$ en peso.

Ejemplo 3 - Pruebas preliminares en un reactor de mayores dimensiones

Se realizaron una serie de pruebas de pirolisis preliminares en mayores cantidades de plásticos reforzados con fibra de vidrio para preparar una cantidad de productos de pirolisis lo suficientemente grandes como para evaluar su reciclabilidad en los ensayos tecnológicos que se realizarán en muestras hechas por un fabricante de plástico reforzado con fibra de vidrio, según se describe en el Ejemplo 5. Todos los ensayos se han realizado en las mismas condiciones para evaluar la reproducibilidad de las propiedades de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, utilizando el reactor tubular más grande 5 (Figura 8), que tiene un diámetro interno Φ de 40 mm (Figuras 8 y 9),

ES 2 717 142 T3

según un sistema según se ilustra en la Figura 4. Para cada prueba, aproximadamente 350 gramos de plásticos reforzados con fibra de vidrio, en forma de listeles (Figuras 9 y 10), se han cargado en el reactor, que es una primera ampliación con respecto a 10-25 g/ensayo del reactor más pequeño utilizado en los ensayos del Ejemplo 1. Los listeles consisten en una parte de gelcoat más clara y una parte de laminado más oscura, que contiene la resina y las fibras de vidrio.

Los residuos 21 se han empaquetado en el reactor 2 disponiéndolos en su mayor parte en la zona calentada por el horno. El perfil de calor en el reactor (Figura 7) se ha determinado al hacer que un termopar se deslice dentro de un tubo de acero inoxidable pasante de 1/8" (3,2 mm), dispuesto a lo largo de todo el eje del reactor, y mediante la lectura de la temperatura en varios puntos.

La presión en el reactor 5 y en el primer recipiente de recogida 7' se ha mantenido a un valor predeterminado por medio de la válvula de control de presión 9 dispuesta en la línea de ventilación 9' del recipiente 7 (Figura 4).

En todos los ensayos, el caudal de CO₂ se ha mantenido a 20 cm³/minuto.

Las primeras seis pruebas se realizaron utilizando un tiempo de estancia de 2,5 horas en el reactor, de las cuales fueron 1,5 horas de calentamiento y 1 hora de mantenimiento de la temperatura de pirólisis.

En estos ensayos, se ha utilizado el perfil de temperatura mostrado en la Figura 7. Se puede observar que se aseguró una temperatura de 410-420°C en aproximadamente el 60% de la longitud L del reactor, mientras que dos partes extremas opuestas, de 10 cm y 20 cm de longitud, estaban a una temperatura más baja, entre 330°C y 410°C, y entre 370°C y 420°C, respectivamente, en la entrada del CO₂ y en la salida del gas. Como se describe, dos lechos de anillos Raschig 51 estaban dispuestos en partes finales respectivas de L_r = 12 cm de longitud. Por lo tanto, solo una parte del residuo, aproximadamente el 60%, se sometió a una pirólisis de aproximadamente 420°C, mientras que el 40% restante se descompuso a temperaturas más bajas.

Los primeros seis ensayos han confirmado el tiempo de reacción óptimo evaluado por el análisis termogravimétrico del Ejemplo 2, y han confirmado la reproducibilidad de los resultados en términos de rendimiento y de número de yodo con respecto a los valores obtenidos en el Ejemplo 1 utilizando el reactor más pequeño.

En el ensayo N° 7, el tiempo de reacción se ha prolongado a 2 horas, a una temperatura aproximadamente de 30°C más alta que el perfil de la Figura 7, en promedio, es decir, alcanzando un valor de aproximadamente 450°C en la parte central del reactor. En todos los ensayos, se condensó una fracción líquida de color marrón claro relativamente viscosa de la mezcla gaseosa extraída del reactor, que se recogió en un matraz de recogida provisto de un refrigerante a reflujo, que luego se vació y se lavó con acetona como un disolvente de lavado. El reactor tubular también se limpió de los plásticos reforzados con fibra de vidrio tratados y se lavó internamente varias veces con acetona, para recuperar el líquido que quedó atascado en las paredes del reactor o en los anillos Raschig. El líquido resultante del lavado del reactor se unió al líquido del matraz y la acetona se evaporó para recuperar un líquido orgánico que contiene los productos de pirólisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, que posteriormente se colocó en una estufa para eliminación de cualquier rastro de acetona. Posteriormente, el líquido se pesó para determinar el rendimiento del proceso en líquido orgánico, es decir, en productos de pirólisis. El número de yodo I.N. del líquido de pirólisis se midió posteriormente, que fue siempre establecido entre 95 y 100. Para fines de comparación, un prepolímero nuevo que se usa normalmente para fabricar artículos de plástico reforzado con fibra de vidrio tiene un número de yodo I.N. de 179,8, que se reduce a 67 si el estireno, que está presente en la mezcla como disolvente, se evapora. Dado que el líquido que contiene los productos de pirólisis según el proceso contiene cantidades menores de estireno, el número de yodo de la resina recuperada es completamente comparable con el del prepolímero reciente. Algunos de los resultados obtenidos en las diversas pruebas realizadas se proporcionan en la Tabla 3.

- Tabla 3 -

Ensayos de pirólisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio en presencia de CO ₂ a 420°C y a presión atmosférica.					
Ensayo N°	Masa inicial de la muestra de plásticos reforzados con fibra de vidrio (g)	Líquido recuperado por pirólisis (g)	Residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (g)	Pérdidas orgánicas tras la pirólisis (g)	% de rendimiento calculado
1	350,4	130,4	204,2	15,8	58,8
2	350,2	128,5	206,0	15,7	58,0
3	351,0	133,6	211,1	6,3	60,1
4	350,8	140,4	200,1	10,3	63,2

ES 2 717 142 T3

5	350,1	135,0	205,1	10,0	60,9
6	351,7	131,6	205,5	14,6	59,1
7	350,8	206,6	126,4	17,8	93,0

Las pérdidas después de la pirolisis, definitivamente menores que las pérdidas observadas cuando se usa el reactor más pequeño en el Ejemplo 1, pueden depender tanto de compuestos orgánicos no condensables como de la resina perdida debido a varias manipulaciones o adherencias sobre las superficies del equipo de laboratorio. La estimación del rendimiento, en cambio, se realizó bajo el supuesto, como en el Ejemplo 1, de que una cantidad de peso del 63,3% de la masa inicial del material orgánico está presente en los plásticos reforzados con fibra de vidrio tratados. En los ensayos 1 a 6, el rendimiento estuvo entre 58% y 63%.

En el ensayo 7, el rendimiento se eleva al 93,0% en peso, que es un valor cercano al valor de rendimiento óptimo del 97% obtenido por el equilibrio termogravimétrico. Esto se debe probablemente al aumento de la temperatura de 420 a 450°C, como valores de referencia para el centro del reactor, que compensa, al menos en parte, el gradiente de temperatura a lo largo del reactor, cuyo perfil se muestra en la Figura 7, y/o a la extensión del tiempo de reacción a 2 horas.

El residuo sólido que queda en el reactor al final de la etapa de mantenimiento de la temperatura, es decir, al final de la pirolisis, se puede pesar para verificar la pérdida de peso y para compararla con el peso de la muestra líquida recogida. El sólido descargado, que comprende fibras de vidrio y residuos de resina es negro debido a los depósitos de materia carbonosa y/o orgánica.

Una parte del residuo sólido después de que se haya calcinado la pirolisis, es decir, quemado, en aire a 650°C dentro de un horno de mufla durante 12 horas. Las temperaturas fijadas entre 600°C y 700°C también resultaron útiles. De esta manera, el residuo de la fracción orgánica que queda en las fibras de vidrio después de la pirolisis se ha quemado completamente, y después de la combustión, las fibras de vidrio se recuperaron junto con la parte inorgánica del gelcoat, que podría separarse fácilmente de las fibras de vidrio. Las Figuras 19 y 20 ilustran muestras de fibras de vidrio al final de la pirolisis y después de la calcinación, respectivamente. En la Figura 19, se puede observar una cantidad baja de material orgánico que forma un depósito en las fibras de vidrio y las ennegrece. La Figura 20 muestra que las fibras de vidrio están perfectamente limpias, después de separar los residuos orgánicos de la fracción inorgánica, en particular por calcinación.

Ejemplo 4 - Efecto de la presión de CO₂ en la pirolisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio en el rendimiento y en la calidad de la resina recuperada.

Los ensayos de pirolisis se han llevado a cabo en un entorno que contiene CO₂ a presiones superiores a la presión atmosférica, con el fin de probar el efecto sobre el rendimiento de la pirolisis y sobre la procesabilidad de los productos orgánicos de pirolisis, así como sobre la posibilidad de reciclarlos a un proceso de producción para obtener nuevos artículos de plástico reforzado con fibra de vidrio. Se realizó un primer ensayo (Nº 8) con el mismo aparato de la Figura 4, utilizando el reactor tubular más grande (Figura 8) ajustando adecuadamente el flujo, según la temperatura y la presión prefijadas, para: permitir la condensación, en uno o más contenedores flujo abajo del reactor de pirolisis, prácticamente del material orgánico total eliminado por el CO₂, en particular a aproximadamente 8 bar y un caudal de 20 cm³/minuto, durante una duración de 2,5 horas, de los cuales 1,5 horas fueron para alcanzar la temperatura de pirolisis, 420°C y 1 hora para mantener esta temperatura. Los resultados de la prueba se dan en la Tabla 4

- Tabla 4 -

Ensayo (8) de pirolisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio bajo un flujo de CO ₂ a una presión de aproximadamente 8 bar					
Muestra inicial de plástico reforzado con fibra de vidrio (g)	Líquido recuperado por pirolisis (g)	Residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (g)	Pérdidas orgánicas tras la pirolisis (g)	% de rendimiento calculado	Numero de yodo
350,5	145,1	190,3	15,1	65,4	105

El rendimiento se ha estimado como en el Ejemplo 3, es decir, suponiendo un contenido orgánico de la muestra inicial de 63,3% en peso. Los comentarios anteriores sobre el rendimiento y el perfil de temperatura de la prueba de la Tabla 3 se aplican también a este caso. Sin embargo, es importante señalar que, en las mismas condiciones de flujo de CO₂, de temperatura de pirolisis y de tiempo de estancia de pirolisis (ensayos 1-6, Tabla 3), si se aumenta la presión de CO₂, se aumenta también tanto el rendimiento como el número de yodo de forma notable.

Un segundo ensayo (nº 9) se realizó a la misma temperatura de pirolisis, pero a presiones supercríticas y en

condiciones estáticas, dentro del reactor tubular más pequeño, que se cerró en un extremo. Después de introducir los residuos plásticos reforzados con fibra de vidrio, el reactor se llenó con CO₂ a una presión inicial de 15 bar absolutos, se calentó a una temperatura de 420°C y luego se llevó a una presión de alrededor de 75 bar, aun introduciendo siempre con CO₂. En comparación con todos los ensayos anteriores, la muestra no se mantuvo bajo un flujo gaseoso a presión atmosférica o a aproximadamente 8 bar, sino que se llevó a una presión estática de CO₂ de aproximadamente 75 bar y se mantuvo en estas condiciones durante 5 horas. Al final de la pirolisis, se permitió que el CO₂ fluyera a un entorno de presión atmosférica haciendo que pasara a través de los dispositivos para recoger el líquido de pirolisis, posteriormente la materia que quedaba en el reactor se lavó con acetona. Los resultados obtenidos por este ensayo se resumen en la Tabla 5.

- Tabla 5 -

Prueba (g) de pirolisis de los plásticos reforzados con fibra de vidrio en presencia de CO ₂ bajo condiciones estáticas.					
Masa de muestra inicial de residuos (g)	Líquido recuperado por pirolisis (g)	Residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (g)	Pérdidas orgánicas tras la pirolisis (g)	Sólido residual después de la calcinación (g)	Numero de yodo
10,4	5,58	4,4	0,42	3,79	95

La cantidad de resina recuperada, solo líquida, es del 53,7% del peso inicial de los plásticos reforzados con fibra de vidrio. Si solo los compuestos orgánicos presentes en los plásticos reforzados con fibra de vidrio, en estos ensayos del 63,6% del peso total, se toman como referencia para el rendimiento, se puede calcular un valor del 84,4% en peso. Del balance de masa, resulta una pérdida de 0,42 g que no se ha recogido junto con el líquido obtenido por condensación, que es el 4,0% del peso inicial de la muestra, mientras que el depósito carbonoso y/o orgánico sobre las fibras de vidrio, en la forma de un material de brea, se trata del 5,9% en peso. La cantidad de residuo sólido después de la calcinación, que comprende las fibras de vidrio y la parte inorgánica del gelcoat, se ajusta a los valores obtenidos en las otras pruebas. El rendimiento, considerando las condiciones de esta prueba, es decir, el modo por lotes, es prometedor en vista de la aplicación industrial.

Además, la resina líquida recogida era mucho menos viscosa que en los ensayos anteriores.

Ejemplo 5 - Ensayos de reciclado tecnológico industrial para evaluar la capacidad de polimerización del líquido orgánico recuperado y la resistencia mecánica de los artículos de plástico reforzados con fibra de vidrio fabricados mediante el uso de varias cantidades del producto reciclado.

Los ensayos tecnológicos consistieron en:

- mezclar una resina de poliéster reciente comercial con productos líquidos de pirolisis como tales, es decir, como se obtiene de los ensayos del Ejemplo 3, en proporciones de 5%, 10% y 20% en peso;
- hacer muestras mediante el enlace cruzado de la mezcla preparada como se describe anteriormente, dentro de un molde;
- evaluando mediante estas muestras las características de los plásticos reforzados con fibra de vidrio producidos de esta manera, y más concretamente:
- la polimerización y el enlace cruzado de la matriz orgánica;
- la calidad de los plásticos reforzados con fibra de vidrio producidos, puesto que puede evaluarse mediante el tacto y un examen visual;
- las propiedades mecánicas de tracción, es decir, la resistencia Rt, el alargamiento AL a la rotura, el módulo de elasticidad Et; y

las propiedades mecánicas de flexión, es decir, la resistencia Rf y el módulo de elasticidad Ef.

Las muestras se han fabricado mediante la tecnología de conformación por contacto, también conocida como estratificación manual o técnica de colocación manual, que proporciona tres etapas principales como se describe a continuación:

- encerar el molde y aplicar el gelcoat en el mismo, que tiene la forma de una placa plana. Se aplicó de forma preliminar un agente de desprendimiento a base de parafina sobre el molde, seguido del gelcoat, por la resina de poliéster disuelta en estireno, rociándolas con una bomba de mezcla interna, desde una distancia de

aproximadamente 50 a 60 cm, con diferentes aplicaciones delgadas;

- 5 - laminación, es decir, estratificación manual alternada de resina de poliéster disuelta en estireno, y de láminas de fibra de vidrio (vidrio tipo E, MAT con alambres cortados (CSM)), después de aproximadamente 90 minutos o, en cualquier caso, cuando el gelcoat se endureció lo suficiente, hasta un grosor predeterminado (en este caso, 3 capas de láminas de fibra de vidrio), utilizando cepillos y rodillos para impregnar perfectamente la fibra y, por último, un rodillo para la eliminación de posibles burbujas de aire incorporadas por la resina, para hacer que la resina penetre en espacios vacíos dentro de las fibras de vidrio;
- 10 - curado dentro del molde durante 24 horas, a temperatura ambiente, extracción del molde mediante cuñas de plástico y post-polimerización, en primer lugar, durante 36 horas a temperatura ambiente, durante cuyo periodo el enlace cruzado continúa en condiciones suaves, y posteriormente en una cabina con calefacción provista con un sistema de ventilación forzada durante 5 horas a unos 50°C.
- 15 Gelcoat virgen y resina de laminación se han utilizado en base a resinas ortoftálicas, incluso si se pueden usar otros tipos de resinas de poliéster, por ejemplo, resinas isoftálicas y resinas de viniléster.

20 Con el propósito de comparación, una muestra de referencia también se ha hecho exclusivamente de una resina de poliéster virgen obtenida del mismo lote de producción, sin agregar ningún producto de pirolisis.

25 Se ha usado un mismo molde encerado y recubierto con gel para fabricar todas las muestras, con el fin de evitar diferencias debidas a una ejecución diferente de las etapas de encerado y de recubrimiento de gel. El gelcoat y la resina, que contiene octanoato de cobalto como iniciador de cadena, se han aplicado después de agregar peróxido de metil-etil-cetona al 2% como catalizador. Los artículos estaban bien polimerizados, las fibras de vidrio estaban perfectamente incrustadas en la resina y la película de gelcoat era uniforme (Figuras 14 a 17). En el espécimen no se han observado deslaminaciones ni defectos en la interfaz gelcoat-laminado (Figura 18). Con referencia a la polimerización y al entrecruzamiento de la matriz orgánica, y a las propiedades que pueden percibirse al tacto y mediante un examen visual, es posible concluir que el uso del material orgánico recuperado por el proceso de pirolisis según la invención no tiene inconvenientes en ninguna de las proporciones de mezcla indicadas, con respecto a los artículos obtenidos de resinas comerciales.

- Tabla 6 -

Comparación de las propiedades mecánicas de los plásticos reforzados con fibra de vidrio producidos a partir de material reciclado y solo a partir de resina virgen. Pruebas realizadas en el Departamento de Materiales de Ingeniería Química y Producción Industrial de la Universidad Federico II ^a de Nápoles.				
Prueba	% en peso de líquido de pirolisis en la resina (prepolímero)			
	0	5	10	20
Ensayo de tracción (ASTM D790)				
F (kN)	2,4 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,5 ± 0,4
R _t (MPa)	94,4 ± 7,0	90,1 ± 4,8	88,4 ± 16,7	106,7 ± 14,8
Δ L (%)	5,0 ± 1,9	4,3 ± 0,8	5,2 ± 1,3	5,3 ± 1,1
E _t (MPa)	3866 ± 229	3633 ± 375	3704 ± 304	4320 ± 323
Prueba de flexión (ASTM D790)				
R _f (MPa)	120,6 ± 14,5	88,7 ± 22,4	117,5 ± 3,4	126,6 ± 4,8
E _f (MPa)	3619 ± 220	3100 ± 291	3382 ± 289	3611 ± 211

35 Las muestras fabricadas según la invención se sometieron a pruebas de resistencia mecánica y los resultados se compararon con la resistencia mecánica de la muestra de referencia. Los resultados se resumen en la Tabla 6. A partir de estos resultados, se puede deducir que la presencia de un material reciclado, obtenido como se describe en la presente invención, no modifica las propiedades mecánicas de los artículos de plástico reforzado con fibra de vidrio con respecto a los artículos obtenidos a partir de resinas disponibles comercialmente utilizadas de forma convencional para obtener artículos de plástico reforzado con fibra de vidrio. El resultado es, sin duda, muy importante si se considera que una característica peculiar de los plásticos reforzados con fibra de vidrio, con respecto a los materiales de ingeniería tradicionales, que permitieron una difusión generalizada en el tiempo, es su notable rendimiento mecánico. Un deterioro de tales rendimientos debido al material reciclado habría evitado ciertamente una reutilización útil para obtener nuevos objetos de plástico reforzado con fibra de vidrio.

45

De hecho, incluso si la resistencia y la rigidez de un material compuesto dependen principalmente del material de refuerzo, en este caso de las fibras de vidrio y, en particular, de la dirección de las fibras, el comportamiento mecánico es, en cualquier caso, notablemente afectado por la cooperación entre el material de refuerzo y la matriz, es decir, por la adhesión de la interfaz entre la matriz y las fibras. Teniendo en cuenta los valores de resistencia a la tracción y a la flexión R_t , se entiende que esta cooperación no se deteriora en absoluto por el producto reciclado presente en la matriz del polímero. Por lo tanto, el producto final según la presente invención es en realidad totalmente reciclable y permite aplicaciones industriales en la fabricación de artículos industriales cuyos rendimientos son completamente equivalentes a los proporcionados por los artículos de plástico reforzados con fibra de vidrio convencionales, en condiciones normales de uso.

Los ensayos permiten concluir que la pirolisis en presencia de dióxido de carbono es sorprendentemente más ventajosa que cualquier pirolisis realizada en un entorno de nitrógeno o vapor, puesto que el primero proporciona un líquido orgánico:

- con un rendimiento mayor que en los procesos de pirolisis de la técnica anterior;
- es más barato y más fácil de separar;
- que tenga un número de yodo que sea mayor que en los procesos de pirolisis de la técnica anterior, y que sea comparable al de las resinas insaturadas comerciales, debido a la presencia de moléculas ricas en dobles enlaces que pueden participar en las reacciones de enlace cruzado, lo que hace que el producto recuperado sea perfectamente reciclable como tal para la fabricación de nuevos plásticos reforzados con fibra de vidrio.

Las formas de realización a modo de ejemplo anteriores de la invención darán a conocer completamente la invención de conformidad con el punto de vista conceptual, de modo que otros, al aplicar el conocimiento actual, podrán modificar y/o adaptar en diversas aplicaciones las realizaciones a modo de ejemplo específicas, sin necesidad de más investigación y sin desviarse de la invención y, en consecuencia, se entiende que tales adaptaciones y modificaciones tendrán que considerarse como equivalentes a las realizaciones específicas. Los medios y los materiales para realizar las diferentes funciones descritas en este documento podrían tener una naturaleza diferente sin, por esta razón, desviarse del campo de la invención. Debe entenderse que la fraseología o terminología que se emplea en este documento tiene el propósito de describir y no de limitar.

Bibliografía

- [1] Kanji Suyama, Masafumi Kubota, Masamitsu Shirai, Hiroyuki Yoshida, Degradación de poliésteres insaturados reticulados en agua subcrítica, degradación y estabilidad de polímeros 92 (2007) 317, 322.
- [2] T. Sugeta, S. Nagaoka, K. Otake, T. Sako, 2001, Descomposición de plásticos reforzados con fibra utilizando un fluido a alta temperatura y presión, *Kobunshi Ronbunshu* 58 (2001) 557-563.
- [3] J. Economy, A.G. Andreopoulos, 1996, Un nuevo concepto para el reciclado de resinas termoestables I: el caso de los copolímeros de enlace cruzado, *Polym Adv Technol* 1996; 7: 561-570.
- [4] K. H. Yoon, A.T. Di Benedetto, S.J. Huang, Reciclado de resina de poliéster insaturada con propilenglicol, *Polymer* 1997; 38 (9): 2281e5.
- [5] Tomoko Iwaya-Shinpei Tokuno - Mitsuru Sasaki - Motonobu Goto - Katsuji Shibata, Reciclado de plásticos reforzados con fibra usando despolimerización por reacción de solvothermal con catalizador, *J Mater Sci* (2008) 43: 2452-2456
- [6] I. Okajima, K. Yamada, T. Sugeta, T. Sako, 2002, Descomposición de resina epoxídicas y reciclado de vetroresina con agua subcrítica y supercrítica, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 28 (2002) 553-558.
- [7] A. Kamimura, K. Yamada, T. Kuratani, Y. Taguchi, F. Tomonaga, VETRORESINA de residuos de despolimerización efectiva por tratamiento con DMAP y alcohol supercrítico, *Chem. Letón.* 35 (2006) 586-587.
- [8] A. Kamimura, K. Yamada, T. Kuratani, Y. Taguchi, F. Tomonaga, Reciclado químico eficiente de polímeros reforzados con fibra de residuo: uso de cantidades reducidas de DMAP y carbón activado para la purificación del monómero recuperado, *J Mater Cycles Waste Manag* (2010) 12: 93-97.
- [9] A. Kamimura, K. Yamada, T. Kuratani Y. Oishi, T. Watanabe, T. Yoshida, F. Tomonaga, DMAP como un catalizador eficaz para acelerar la solubilización suficiente de los residuos VETRORESINA: un nuevo método para reciclado plásticos de residuo., *Chem Sus Chem* 1: 845-850 (2008)
- [10] H. Fukuzawa, K. Shibata, H. Izawa, Proc. 13ª Conferencia de la Sociedad Japonesa de Expertos en Gestión de Residuos, 2002, p. 1: 428.

[11] T. Nakagawa, 2008. Tecnología de reciclado de vetroresina con hidrólisis de agua subcrítica, JEC Composites Mag. (Marzo-abril) (2008) 40-43.

5 [12] Cunliffe et al, Caracterización de productos a partir del reciclado de residuos de poliéster reforzado con fibra de vidrio mediante pirolisis, combustible. Prensa de ciencia y tecnología del IPC. Guildford, GB, vol. 82. Nº 18, 1 diciembre 2003, pp. 2223-2230.

10 [13] Hong et al., Análisis termogravimétrico 1-12 y estudio cinético de los circuitos impresos de residuos en varias atmósferas, Tercera Conferencia Internacional sobre Energía, Medio Entorno y Desarrollo Sostenible, Shanghái, 12-13 de noviembre de 2013, en Advanced Materials Research Vol. 864-867 (2014), Trans Tech Publications, Suiza.

15 [14] Zhixiao Zhang et al., Investigación experimental sobre la descomposición térmica inducida por microondas de residuos de placas de circuitos impresos, Actas de la 18ª Conferencia Anual de América del Norte de Residuos a la Energía NAWTEC18, 11-13 de mayo de 2010.

[15] Xiaojuan Guo et al., Estudio sobre pirolisis a baja temperatura de placas de circuitos impresos de gran tamaño, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 105, 18 de noviembre de 2013, pp.151-156.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar un residuo de plástico reforzado con fibra de vidrio que comprende:
- 5 - una matriz de una resina de poliéster insaturada;
- fibras de vidrio de refuerzo incorporadas en dicha matriz,
- comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 10 - predisposición (105) de un reactor (5) que comprende una cámara de pirolisis;
- alimentación (110) de dichos residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (21) en dicha cámara de pirolisis (52);
- 15 - eliminación (120) del oxígeno de dicha cámara de pirolisis (52) hasta una concentración de oxígeno residual predeterminada (CR);
- creación (125) de un entorno que contiene CO₂ en dicha cámara de pirolisis (52), a una concentración volúmica de CO₂ mínima del 30%;
- 20 - calentamiento (130) de dichos residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (21) en dicha cámara de pirolisis (52) y alcanzar (131) de una temperatura de pirolisis (TP) establecida entre 350°C y 550°C;
- 25 en donde dicha etapa de eliminación (120) de oxígeno y dicha etapa de alcanzar (131) una temperatura de pirolisis (TP) se realizan de tal manera que dicha concentración de oxígeno residual (CR) se consiga antes de alcanzar dicha temperatura de pirolisis (TP);
- mantenimiento (140) de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis (TP) en dicha cámara de pirolisis (52) durante un tiempo de estancia predeterminado, obteniendo
- 30 - una mezcla gaseosa (30) que contiene productos de pirolisis de dicha resina de poliéster insaturada, y
- un residuo sólido (60) que comprende dichas fibras de vidrio (62);
- 35 - extracción (150) de dicha mezcla gaseosa (30) a partir de dicha cámara de pirolisis (52);
- condensación (151) de dichos productos de pirolisis a partir de dicha mezcla gaseosa (30) en una cámara de condensación obteniendo una fase líquida de condensado (33), que comprende una cantidad principal del
- 40 producto de pirolisis que se separa del gas no condensado, de modo que dicho líquido orgánico (33) pueda reciclarse como tal para un proceso de producción de plásticos reforzados con fibra de vidrio como una mezcla con resinas de poliéster insaturadas comerciales;
- extracción (160) de dicho residuo sólido (60) desde dicha cámara de pirolisis (52).
- 45
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha concentración de oxígeno residual (CR) es inferior al 10%, en particular inferior al 5%, más en particular inferior al 2%, incluso más en particular inferior al 1%.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha temperatura de pirolisis (TP) se establece entre 400 y 500°C, en particular dicha temperatura de pirolisis (TP) se establece entre 400°C y 450°C.
- 50
4. Un proceso según la reivindicación 3, en donde dicho tiempo de estancia se establece entre 1 y 2 horas, en particular entre 1,5 y 2 horas.
- 55
5. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha etapa (140) de mantenimiento de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis (TP) en dicha cámara de pirolisis (52) se realiza a una presión seleccionada de entre el grupo constituido por:
- 60 - una presión ajustada entre 0,2 y 20 bar absolutos, en particular a una presión ajustada entre 1 y 10 bar absolutos;
- a una presión superior a 73 bar absolutos, es decir, a una presión superior a la presión crítica de CO₂.
- 65
6. Un proceso según la reivindicación 1, que comprende:
- una etapa de recogida (152) de un gas no condensable (32) dejado por dicha etapa (151) de condensación de

dicha mezcla gaseosa (30) que contiene productos de pirolisis, incluyendo dicho gas no condensable la presencia de CO₂, y

- una etapa de reciclado (155) de dicho gas no condensable (32) en dicha cámara de pirolisis (52) realizada durante dicha etapa (125) para creación de un entorno que contenga CO₂ y/o durante dicha etapa (140) de mantenimiento de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis.

7. Un proceso según la reivindicación 6, que comprende una etapa de eliminación (153) de una sustancia seleccionada de entre el grupo constituido por:

- un residuo de vapor (34) de dichos productos de pirolisis (33);
- humedad (36);

a partir de dicho gas no condensable (32), en donde dicha etapa de eliminación (153) se realiza antes de dicha etapa de reciclado (155) de dicho gas no condensable (32),

en particular, dicha etapa de eliminación de un residuo de vapor (34) de dichos productos de pirolisis (33) comprende una etapa de combustión (153) a la que se alimenta dicho gas no condensable (32),

en particular, dicha etapa de eliminación de la humedad comprende una etapa de condensación (156) a la que se alimenta dicho gas no condensable (32).

8. Un proceso según la reivindicación 1, que comprende una etapa de lavado (170) de dicha cámara de pirolisis (52) y/o dicha cámara de condensación con un disolvente (40), realizada después de dicha etapa de extracción (150) de dicha mezcla gaseosa (30) desde dicha cámara de pirolisis (52), con el objeto de formar una solución (42) de otros productos de pirolisis (44) en dicho disolvente (40), y una etapa de eliminación (171) de dicha solución (42) desde dicha cámara de pirolisis (52) en donde dicho disolvente (40) se selecciona entre:

- el grupo constituido por: acetona; metil-etil-cetona; tetrahidrofurano; y sus mezclas;
- el grupo formado por metacrilato de metilo y estireno,

en particular, dicho proceso comprende una etapa de mezcla (186) de dicha solución (42) de dichos productos de pirolisis adicionales (44), que contienen metil-metacrilato y/o estireno, con dichos productos de pirolisis (33) recuperados en dicha etapa de condensación (151) desde dicha mezcla gaseosa (30),

en particular, dicha etapa de mezcla (186) se realiza para obtener una mezcla (33) que tiene un número de yodo y/o viscosidad predeterminados.

9. Un proceso según la reivindicación 1, en el que dicho residuo sólido (60) también comprende una cantidad de un depósito orgánico sólido (64), y dicho proceso comprende una etapa de separación (190) de dicho depósito orgánico sólido (64) desde dichas fibras de vidrio (62), en donde dicha etapa de separar dicho depósito orgánico sólido (64) de dichas fibras de vidrio (62) comprende una etapa (190) de calentamiento y tratamiento de dicho residuo sólido (60) en aire a una temperatura de tratamiento fijada entre 500°C y 750°C durante un tiempo predeterminado, con el fin de causar una combustión de dicho depósito orgánico sólido (64) y para liberar dichas fibras de vidrio (62) desde dicho depósito orgánico sólido (64),

en particular, dicho proceso comprende:

- una etapa de recogida (192) de un gas de combustión (66) producido en dicha etapa (190) de calentamiento y tratamiento de dicho residuo sólido (60), y
- una etapa de reciclado (195) de dicho gas de combustión (66) en dicha cámara de pirolisis (52) realizada durante dicha etapa (125) de creación de un entorno que contenga CO₂ y/o durante dicha etapa (140) de mantenimiento de dicho entorno que contenga CO₂ y dicha temperatura de pirolisis.

10. Un proceso según la reivindicación 1, en el que dicha etapa (105) de predisposición de un reactor de pirolisis (5) comprende una etapa de eliminación un lecho (51) de un material de relleno inerte (5") en dicha cámara de pirolisis (52), en una zona de entrada de dicho CO₂ próxima a un orificio de entrada de dicho CO₂, a través del cual dicho CO₂ se suministra a dicha cámara de pirolisis (52), estando dicho material de relleno (5") dispuesto para permitir que dicho CO₂ fluya desde dicho orificio de entrada a un zona en dicha cámara de pirolisis (52) libre de dicho material de relleno, y dispuesta para transmitir una cantidad de calor a dicho CO₂ con el fin de precalentar dicho CO₂.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que

- dicha etapa (140) de mantener dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis (TP) comprende una etapa de alimentación continua de CO₂ prácticamente puro a dicha cámara de pirolisis (52), y
- dicha etapa de extracción (150) de dicha mezcla gaseosa (30) desde dicha cámara de pirolisis (52) se realiza continuamente durante dicha etapa (140) de mantenimiento de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis, con el fin de mantener una presión predeterminada dentro de dicha cámara de pirolisis (52).

12. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha etapa de alimentación (110) de dichos residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (21) a dicha cámara de pirolisis (52) se realiza continuamente durante dicha etapa (140) de mantenimiento de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis.

13. Un proceso según la reivindicación 12, en donde dicha etapa de extracción (160) de dicho residuo sólido (60) desde dicha cámara de pirolisis (52) se realiza continuamente durante dicha etapa (140) de mantenimiento de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis.

14. Un proceso según las reivindicaciones 12 y 13, en donde dichas etapas de alimentación continua de CO₂, dicha etapa de extracción (150) y dicha etapa de alimentación (110) de dichos residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (21) se realizan de tal manera que un flujo a contracorriente se mantiene dentro de dicha cámara de pirolisis (52) de:

- una corriente que, al entrar en la cámara de pirolisis (52), está formada prácticamente por dicho CO₂ tal como se suministra y que, al fluir dentro de la cámara de pirolisis (52), se hace más rica en productos de pirolisis que forman dicha mezcla gaseosa (30) que contiene productos de pirolisis, por un lado, y
- por otro lado, una corriente sólida que pasa de dichos residuos de plástico reforzado con fibra de vidrio (21) a dicho residuo sólido (60).

15. Un proceso para el tratamiento de un residuo de resina de poliéster insaturada que comprende las etapas de:

- predisposición (105) de un reactor (5) que comprende una cámara de pirolisis;
- alimentación (110) de dichos residuos de resina de poliéster insaturada (21) en dicha cámara de pirolisis (52);
- eliminación (120) del oxígeno de dicha cámara de pirolisis (52) hasta alcanzar una concentración de oxígeno residual predeterminado (CR);
- creación (125) de un entorno que contiene CO₂ en dicha cámara de pirolisis (52), a una concentración volúmica de CO₂ mínima del 30%;
- calentamiento (130) de dichos residuos de resina de poliéster insaturada (21) en dicha cámara de pirolisis (52) y alcanzar (131) una temperatura de pirolisis (TP) entre 350°C y 550°C,

en donde dicha etapa de eliminación (120) de oxígeno y dicha etapa de alcanzar (131) una temperatura de pirolisis (TP) se realizan de tal manera que dicha concentración de oxígeno residual (CR) se consigue antes de alcanzar dicha temperatura de pirolisis (TP);

- mantenimiento (140) de dicho entorno que contiene CO₂ y dicha temperatura de pirolisis (TP) en dicha cámara de pirolisis (52) durante un tiempo de estancia predeterminado, obteniendo una mezcla gaseosa (30) que contiene productos de pirolisis de dicha resina de poliéster insaturada;
- extracción (150) de dicha mezcla gaseosa (30) desde dicha cámara de pirolisis (52);
- condensación (151) de dichos productos de pirolisis de dicha mezcla gaseosa (30) en una cámara de condensación, obteniendo una fase líquida de condensado (33), que comprende una cantidad principal del producto de pirolisis que se separa del gas no condensado, de modo que dicho líquido orgánico (33) pueda reciclarse como tal para un proceso de producción de plásticos reforzados con fibra de vidrio como una mezcla con resinas comerciales insaturadas.

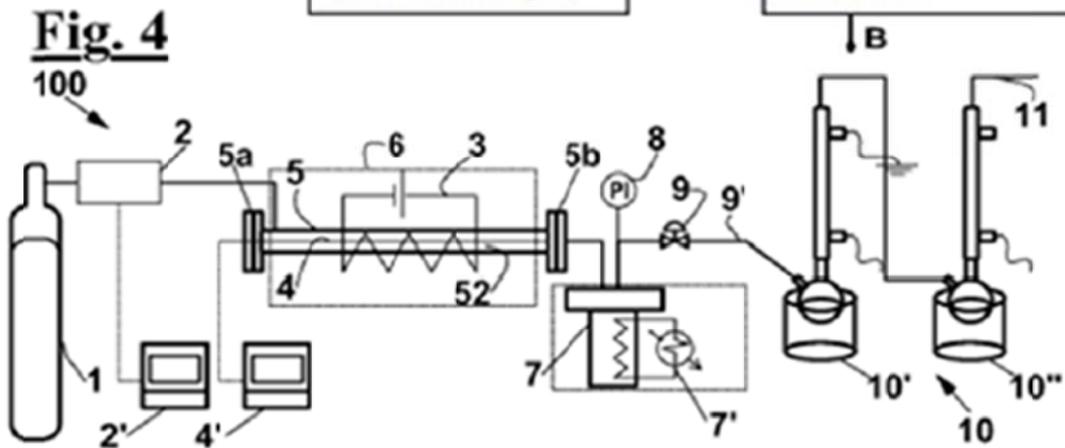
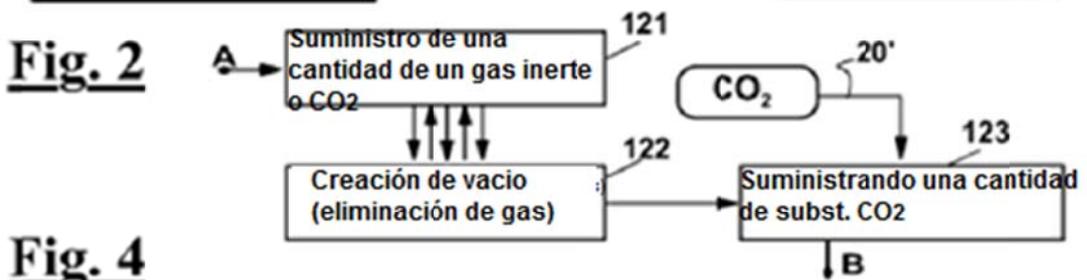
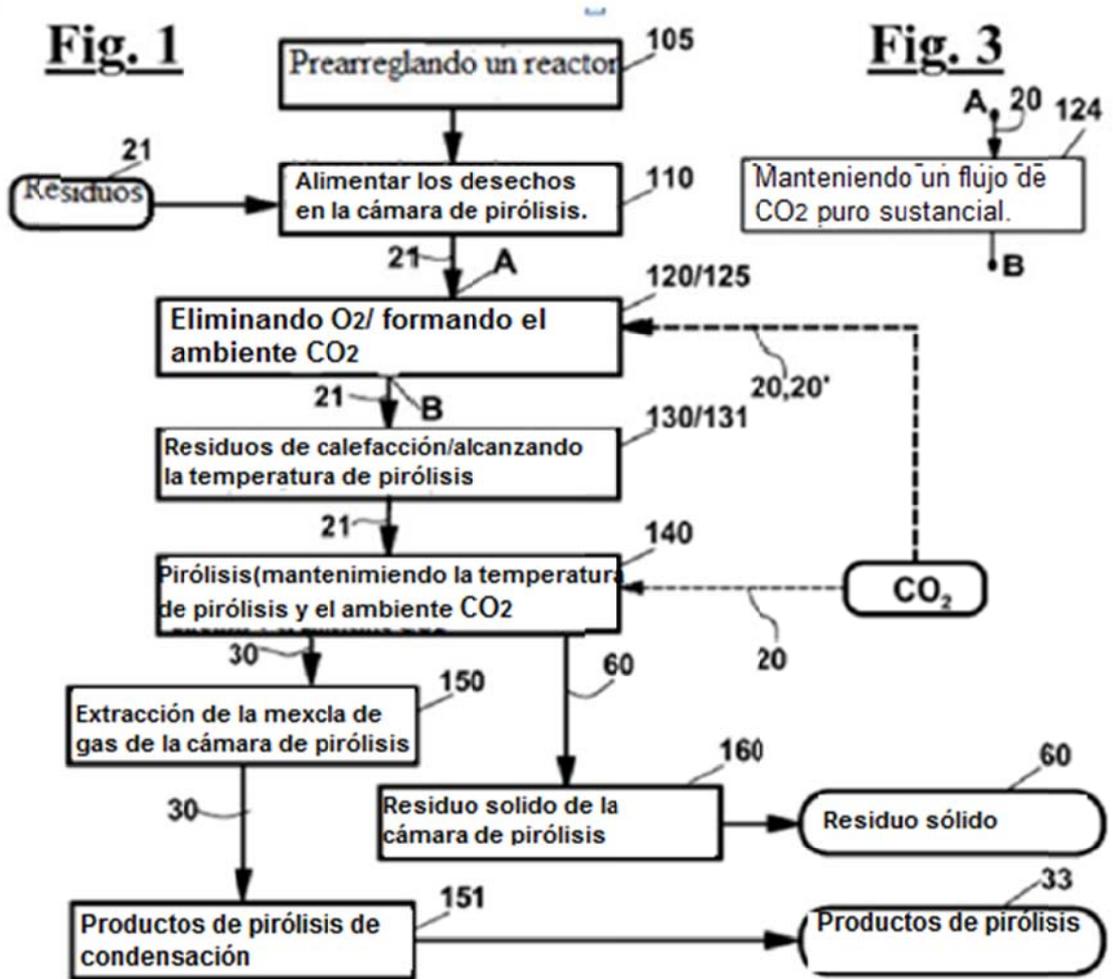


Fig. 5

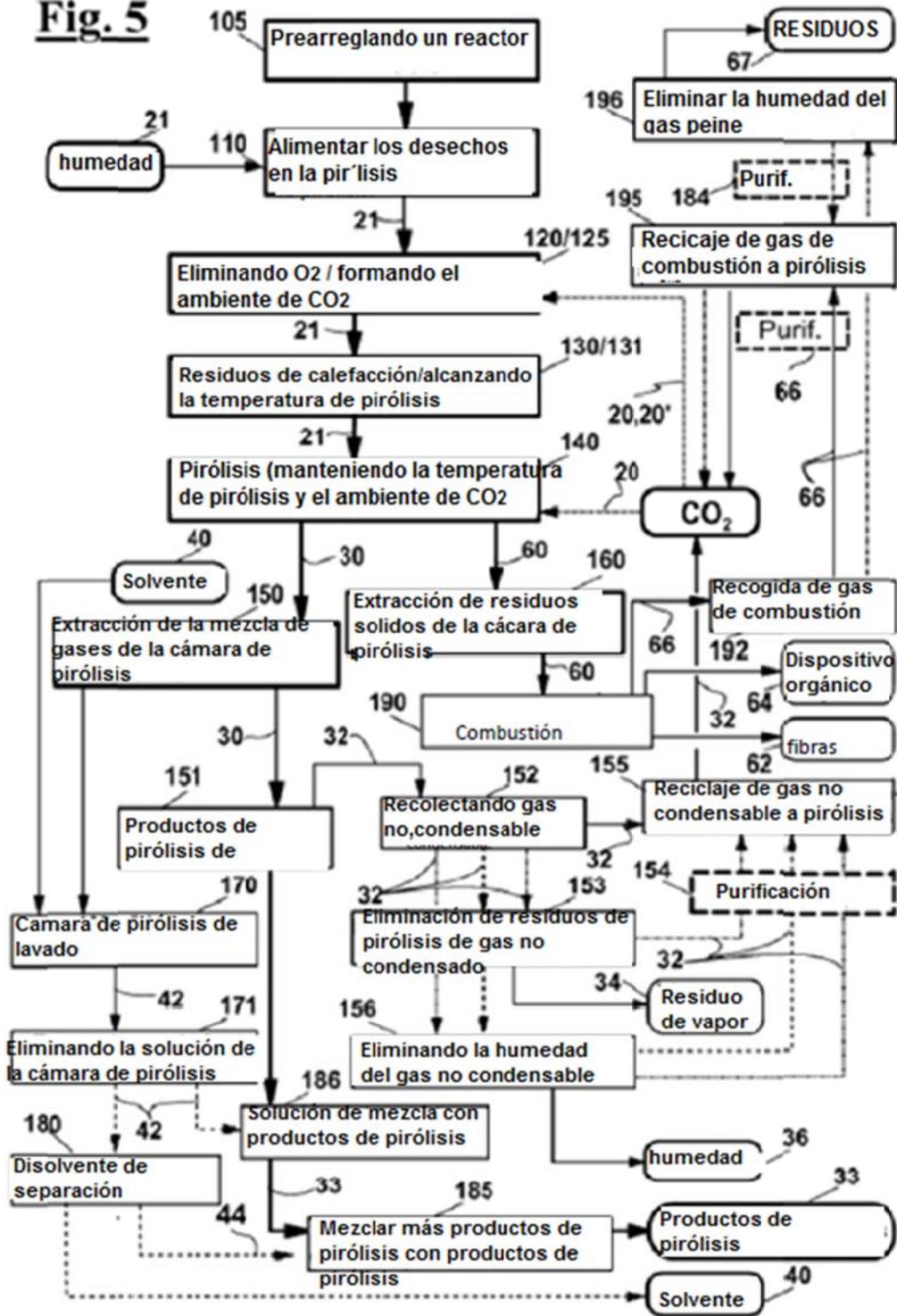


Fig. 6

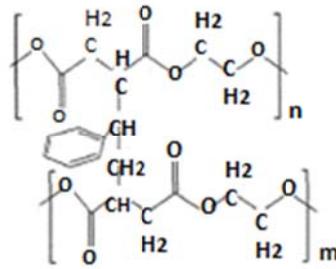


Fig. 7

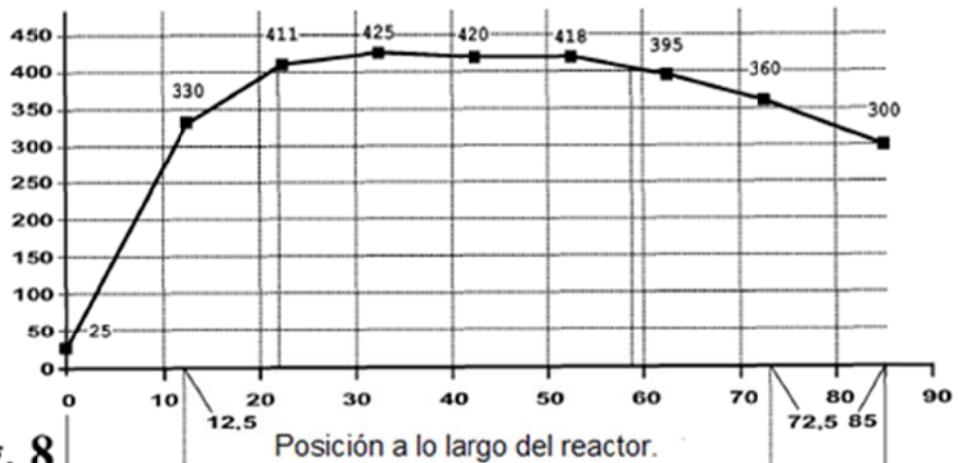


Fig. 8

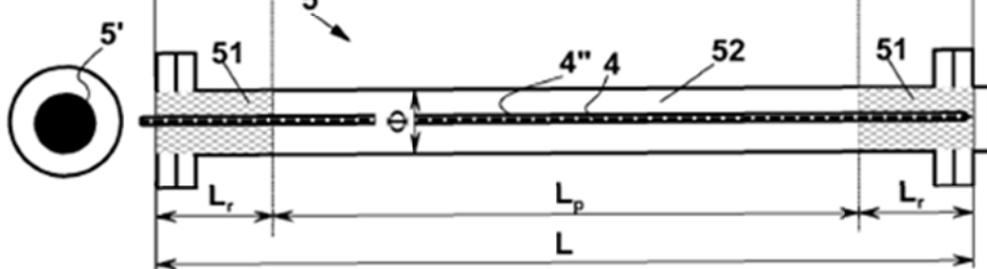


Fig. 9

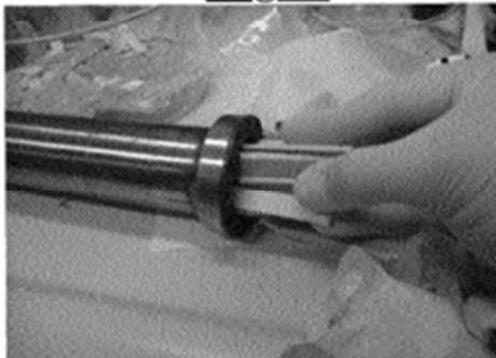


Fig. 10

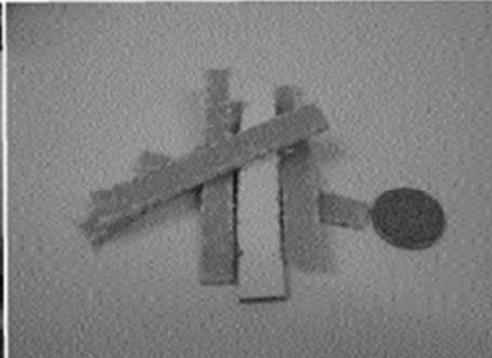


Fig. 11

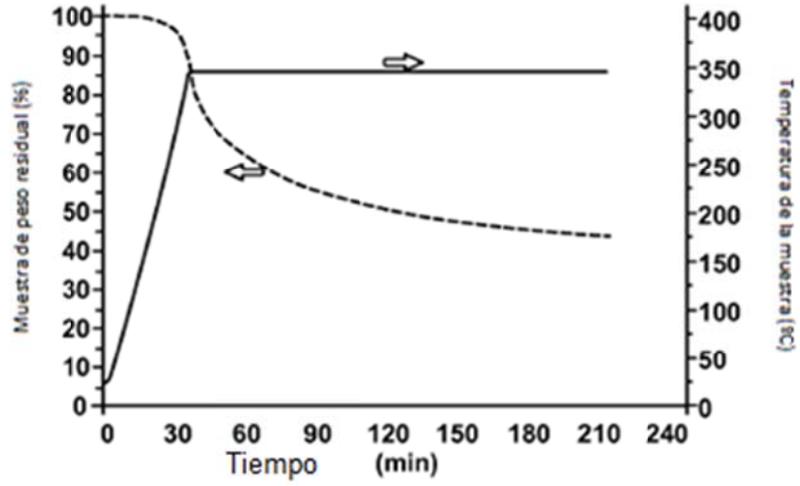


Fig. 12

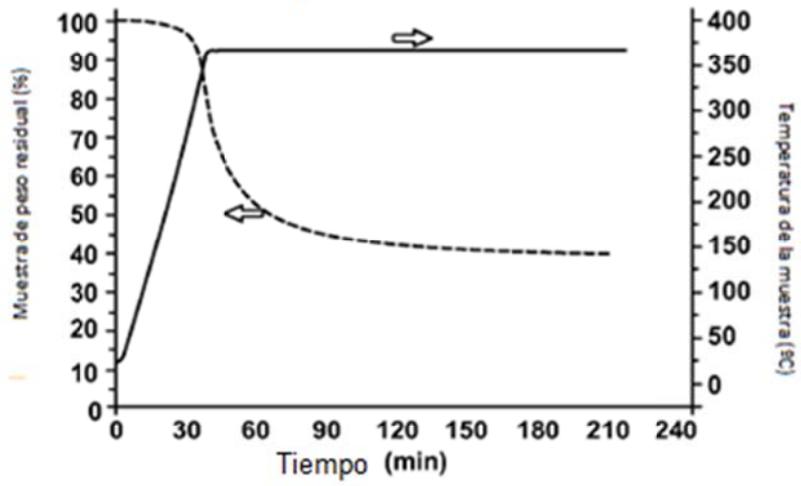


Fig. 13

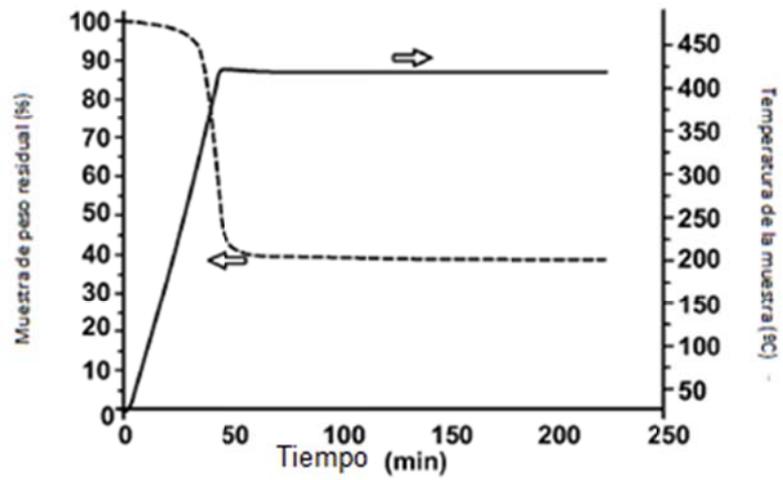


Fig. 14

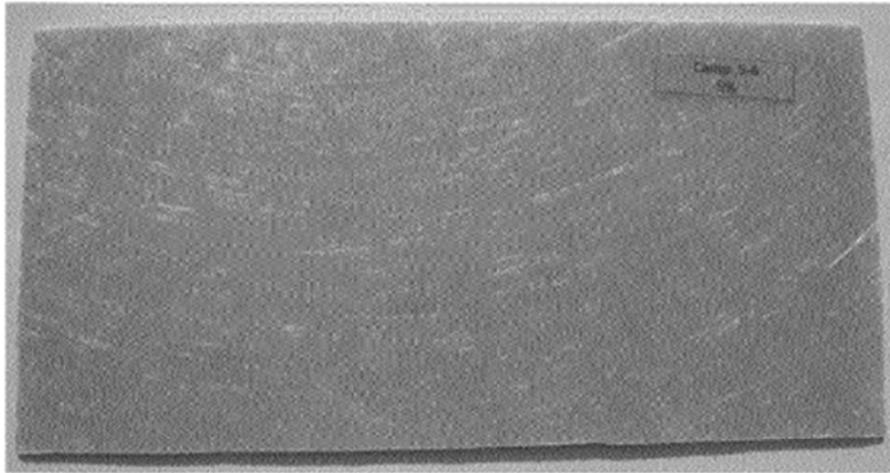


Fig. 15



Fig. 16

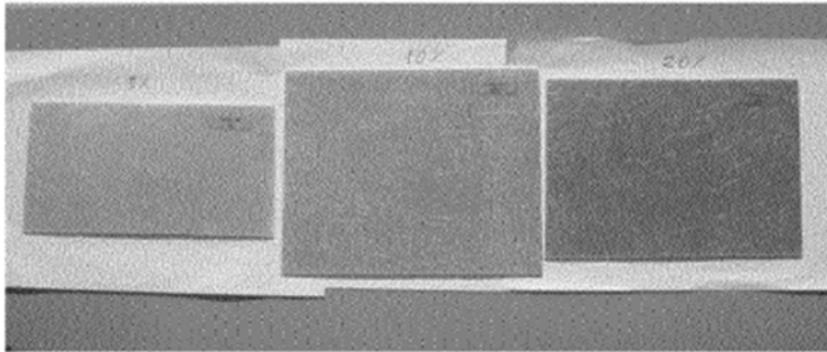
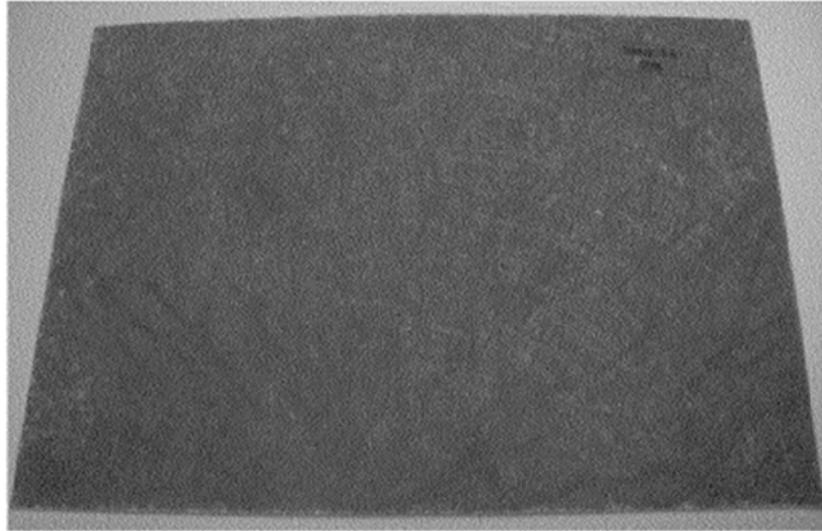


Fig. 17

Fig. 18

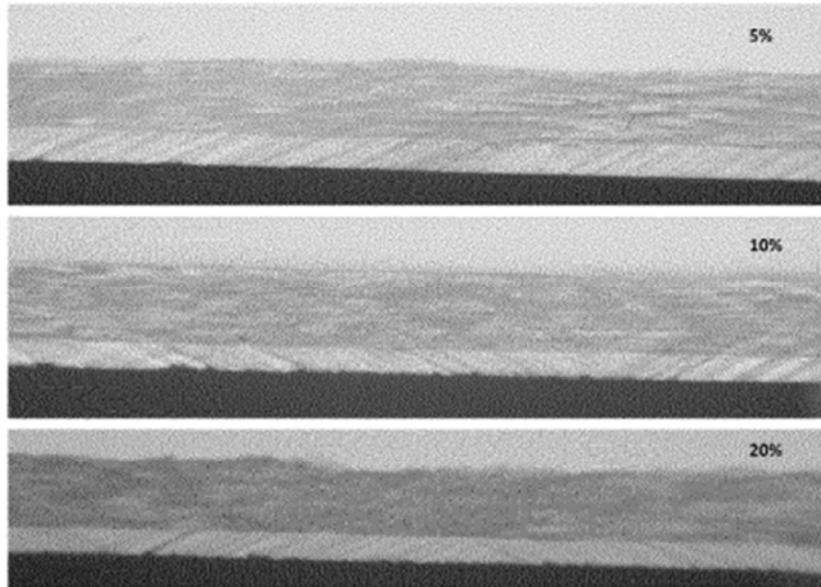


Fig. 19



Fig. 20

