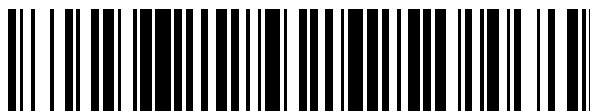


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 004**

51 Int. Cl.:

C10B 57/00 (2006.01)

C07C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2010 PCT/US2010/052530**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO11047068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2010 E 10824035 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2488605**

54 Título: **Proceso de pirólisis**

30 Prioridad:

14.10.2009 US 251721 P

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

20.11.2020

73 Titular/es:

**BLACK CAT CARBON ENGINEERING (100.0%)
Suite 2901, 6 Block Unit 1, Haima GongYuan 5 Qi,
PuHui Road, ZhengDong New District
Zheng Zhou City, Henan Province, CN**

72 Inventor/es:

**HORN, JOEL;
KAPRAL, DANIEL, F.;
LANGLEY, WILLIAM, J. y
REYNOLDS, THOMAS, A.**

74 Agente/Representante:

MORENO NOGALES, Ángeles

ES 2 795 004 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 de pirólisis

Antecedentes

5 La pirólisis es un proceso térmico para descomponer materiales de hidrocarburos en ausencia de oxígeno en materiales constituyentes más pequeños, incluidos compuestos de carbono e hidrocarburos con una amplia gama de pesos moleculares y gases. Cuando la materia prima consiste en polímeros orgánicos, la pirólisis hace que la cadena principal del polímero se descomponga y los productos pueden incluir hulla de carbono y gases condensables y no condensables. Las características de la parte de caracterización previa de la reivindicación 1 se describen a continuación en el documento US-A-5451297.

10 Durante la pirólisis de neumáticos, los enlaces químicos dentro de los compuestos de caucho se rompen, creando una mezcla de compuestos orgánicos y gases no condensables. El negro de carbón, presente como un componente principal en la matriz de polímero del neumático, se libera. Otros compuestos inorgánicos, como el dióxido de silicio, el óxido de zinc y el óxido de aluminio, presentes dentro del neumático también se liberan de la matriz polimérica. Los compuestos orgánicos dentro de la matriz, que consisten en cadenas de carbono más grandes (C6 y más grandes),
15 subliman a un estado gaseoso a temperaturas normales de operación e incluyen una mezcla de hidrocarburos aromáticos, alifáticos y olefínicos. Durante la pirólisis también se forman gases no condensables como metano, etano, propano, hidrógeno, monóxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El negro de carbón adicional, en cantidades menores, también se forma cuando el carbono se separa de las cadenas poliméricas y se carboniza. Los productos finales de un proceso de pirólisis de neumáticos típicamente incluyen negro de carbón, aceite de pirólisis, gases no condensables y cenizas inorgánicas.
20

Se considera que diversos problemas dificultan la viabilidad técnica y comercial de los sistemas de pirólisis comerciales. Por ejemplo, el proceso de pirólisis y los productos resultantes dependen en gran medida de una serie de variables que incluyen el tipo, el tamaño y la forma del material de alimentación; condiciones de pirólisis tales como la velocidad de pirólisis, el tipo de procesador, gradientes térmicos y de flujo de gas dentro del procesador; mezcla y salida de gas y carbono del procesador; y métodos para recuperar y separar eficazmente los productos deseados.
25

Además, la corriente de gas de pirólisis que sale del sistema de pirólisis contiene típicamente una mezcla de gases condensables y no condensables y una pequeña porción de negro de carbón fluidizado y las partículas de ceniza inorgánicas, que quedan arrastradas en la corriente de gas. Ciertos químicos en el gas, particularmente las olefinas y los aromáticos, tienen afinidad por las partículas de carbono y comienzan a condensarse en la superficie del carbono.
30 Otros productos químicos en el gas, particularmente compuestos polares, se condensarán en las partículas de cenizas inorgánicas. Esto conduce a mezclas de carbón y cenizas inorgánicas que se adherirán a las superficies, causando una acumulación no deseada en todo el sistema. Con el tiempo, esto puede provocar ensuciamiento y taponamiento excesivos. En última instancia, esto puede llevar a un mayor mantenimiento y tiempo de inactividad para la limpieza. Si los gases de pirólisis condensables se van a recolectar mediante métodos como la condensación, el aceite de pirólisis o el gas de pirólisis contaminados con negro de carbono y cenizas inorgánicas pueden ser un contaminante inaceptable, degradando la pureza del producto. Si los gases livianos no condensables se van a recolectar o quemar, el carbón arrastrado y las cenizas inorgánicas finalmente ensuciarán los tubos, válvulas, bombas, compresores, quemadores u otros equipos.
35

A continuación, se proporcionan ejemplos de sistemas de pirólisis: USPN 7,329,329 concedida el 12 de febrero de, 2008; USPN 6,736,940 concedida el 18 de mayo de 2004; USPN 6,221,329 concedida el 24 de abril de 2001; USPN 6,149,881 concedida el 21 de noviembre de 2000; USPN 6,048,374 a Green; USPN 5,225,044 concedida el 6 de julio de 1993; USPN 5,037,628 concedida el 6 de agosto de 1991.
40

A continuación, se proporcionan ejemplos de postprocesamiento adicional y usos para los productos resultantes de la pirólisis: USPN 7,416,641 concedida el 26 de agosto de 2008; USPN 7,101,463 concedida el 5 de septiembre de 2006; USPN 6,322,613 concedida el 27 de noviembre de 2001; USPN 6,103,205 concedida el 15 de agosto de 2000; USPN 5,894,012 concedida el 13 de abril de 1999; 4,839,151 concedida el 13 de junio de 1.989.
45

La formación de sulfuro de zinc durante la pirólisis de neumáticos también se informa en la siguiente bibliografía: The Vacuum Pyrolysis of used tires. End use for the oil and carbon black products; C Roy, A Chaala, and H. Darmstadt; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51 (1999) 201-221.

50 La invención se define en la reivindicación 1 a continuación. Las reivindicaciones dependientes están dirigidas a características opcionales y características preferidas. Para divulgaciones de secadores rotativos, ver por ejemplo US-A-2009/100701 o GB-A-479977. Un método de pirólisis de una materia prima carbonosa, incluye la introducción de materia prima carbonosa en un procesador de pirólisis que comprende un procesador de bandeja giratoria vertical, calentando la materia prima a una temperatura superior a 421°C (790°F), eliminando un material de carbono de una parte inferior del procesador de pirólisis, y eliminar un gas de pirólisis de una parte superior del procesador de pirólisis.
55

El material sólido resultante puede ser adicionalmente procesada por el tamaño de la reducción del material de carbono para crear un producto de carbono reducida generalmente menos de 20 micrómetros, clasificar el producto de carbono

reducido en tamaño para eliminar las partículas más de un tamaño deseable para proporcionar un producto de carbono generalmente uniforme, granular el producto de carbono generalmente uniforme al mezclar el producto de carbono generalmente uniforme con un aglutinante, formando gránulos y secando los gránulos; y seleccionar los gránulos para una distribución de tamaño deseada.

- 5 Los gases resultantes pueden ser además procesados para separar los aceites pirol deseados y gases no condensables haciendo pasar el gas de pirólisis desde el procesador de la pirólisis a través de una primera torre de condensación que comprende un primer filtro y una primera superficie de condensación, en el que un primer aceite condensado se condensa y se captura en un primer tanque de aceite, y una parte del primer aceite condensado se recircula a través de una primera torre de condensación, pasando un gas de pirólisis desde la primera torre de condensación a través de una segunda torre de condensación que comprende un segundo filtro y una segunda superficie de condensación, en la que un segundo aceite condensado se condensa y captura en un segundo tanque de aceite, y una parte del segundo aceite condensado se recircula a través de la segunda torre de condensación, y pasar un gas de pirólisis desde la segunda torre de condensación a través de una tercera torre de condensación que comprende una tercera superficie de condensación, en la que un tercer aceite condensado se condensa y captura en un tercer tanque de aceite, y una porción del tercer aceite condensado utilizado se recircula a través de la tercera torre de condensación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra un procesador de pirólisis ejemplar para convertir materia prima carbonosa en negro de carbón, polvos minerales, petróleo y gases no condensables.

- 20 La figura 1A ilustra una bandeja rotadora ejemplar del procesador de pirólisis de la figura 1.

La figura 1B ilustra material ejemplar de TDCB del procesador de la figura 1.

La figura 1C proporciona la distribución de material de los puntos asociados en base al porcentaje en peso de la figura 1B.

- 25 La figura 2 ilustra un proceso de pirólisis continua ejemplar para convertir térmicamente materia prima carbonosa en negro de carbón combinado con polvos minerales, aceite y gases no condensables.

La figura 3 ilustra un gráfico de distribución de tamaño ejemplar del material sólido resultante del proceso de pirólisis de la figura 2.

La figura 4 ilustra un sistema ejemplar para procesar los materiales sólidos del proceso de pirólisis de la figura 2.

La figura 5 ilustra sistemas ejemplares para procesar los gases del proceso de pirólisis de la figura 2.

- 30 Descripción detallada

La siguiente descripción detallada ilustra la invención a modo de ejemplo esta descripción permite a un experto en la materia hacer y usar la invención, y describe varias realizaciones, adaptaciones, variaciones, alternativas y usos de la invención, que incluyen lo que actualmente se cree que es el mejor modo para llevar a cabo la invención. Debe entenderse que los dibujos son representaciones diagramáticas y esquemáticas de realizaciones ejemplares de la invención, y no son limitantes de la presente invención ni están necesariamente dibujados a escala.

- 40 La pirólisis ofrece una gran promesa para la gestión eficaz de los residuos que contienen hidrocarburos. El desarrollo de un proceso de pirólisis comercialmente viable es deseable porque a medida que crece el número y la cantidad de llantas de desecho, los recursos de hidrocarburos continúan disminuyendo. Los neumáticos de desecho de automóviles son de particular preocupación e interés para la pirólisis. Solo en los Estados Unidos, más de 300 millones de neumáticos se desechan anualmente, lo que representa alrededor del 2% de los desechos sólidos del país, que contienen aproximadamente 90 millones de MMBTU (95 millones de GJ) de energía. Los materiales de desecho adicionales que pueden beneficiarse de la pirólisis comercialmente viable son los plásticos, incluida la electrónica desechada.

- 45 Las realizaciones de la presente invención pueden aplicarse a sistemas de pirólisis en general, y específicamente a sistemas de pirólisis de neumáticos. Por ejemplo, las realizaciones de los sistemas y procesos descritos se usan en una conversión térmica de proceso continuo de trituradoras de neumáticos libres de acero a negro de carbón, petróleo y gases no condensables. Las realizaciones descritas generalmente se refieren a los fragmentos de neumáticos libres de acero como materia prima preferida, pero el sistema no está tan limitado y puede incluir fragmentos de neumáticos que contienen refuerzo de acero. Además, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a fragmentos de neumáticos, pero el sistema y los procesos pueden usarse para pirolizar otros materiales orgánicos tales como plásticos, madera, otros materiales de caucho u otros materiales orgánicos.

La figura 1 ilustra un ejemplo de procesador de pirólisis para convertir materia prima, como trituración de neumáticos, en negro de carbón, polvos minerales, aceite y gases no condensables de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento. En una realización a modo de ejemplo, se usa un procesador de pirólisis vertical para

transportar los fragmentos de neumáticos a través de una pluralidad de bandejas desplazadas verticalmente. La materia prima entrante se introduce en la parte superior del reactor y se deja caer por gravedad entre las bandejas. El material sólido se extrae de la parte inferior del procesador, mientras que los gases se extraen de la parte superior.

5 Un procesador 100 de bandejas verticales se utiliza para permitir el procesamiento continuo en un entorno de procesamiento uniforme. El procesador 100 de bandejas verticales incluye una alimentación 12a de entrada a través de una superficie superior del horno 1 cilíndrico y una alimentación 12b de salida a través de una superficie inferior del horno 1 cilíndrico. El procesador 100 de bandejas verticales incluye elementos 2 calefactores para proporcionar suficiente calor para la pirólisis. En general, las bandejas 3 horizontales se desplazan verticalmente a través del horno 1 cilíndrico y sostienen la materia prima durante el proceso de pirólisis. Las bandejas 3 están alineadas y soportadas por el árbol 9 de accionamiento giratorio a lo largo de un eje central del horno 1 cilíndrico. Este árbol 9 giratorio es impulsado por el montaje 10 de eje de accionamiento motorizado, que puede incluir ruedas dentadas, cadena, engranajes, etc. para rotar el árbol de accionamiento a las velocidades deseadas mientras se mantiene el ajuste de baja vibración. La rotación de las bandejas 3 alrededor del eje central del horno 1 cilíndrico somete la materia prima a la transferencia de calor a través de radiación, conducción y convección. La rotación de las bandejas también ayuda a mantener una temperatura uniforme de las bandejas para evitar la distorsión y la deformación de las bandejas. La materia prima se deja caer por gravedad entre las bandejas hasta el fondo del procesador 100 de bandejas verticales y hacia la alimentación 12b de salida. Este proceso continúa hasta que se completa la reacción de pirólisis del material inicial. Los sólidos en volumen resultantes, que consisten en negro de carbón, óxidos minerales y pequeñas cantidades de fibras de refuerzo a alta temperatura, a las que se hace referencia posteriormente en el agregado como negro de carbón derivado de neumáticos ("TDCB"), pueden acumularse en la parte inferior de la vertical el procesador 100 de bandejas se eliminará a través de la salida 17 de producto. En una realización, el horno cilíndrico tiene una altura de aproximadamente 3.0 a 7.6 m (10-25 pies), con bandejas espaciadas verticalmente de aproximadamente 10-50 cm (4-20 pulgadas).

25 En un procedimiento ejemplar, las piezas de neumáticos trituradas superan 421°C (790°F) hasta pirolizar completamente. Además, en una realización ejemplar, se usa un gradiente térmico para impulsar las reacciones de pirólisis y mejorar el tiempo requerido para la pirólisis completa mientras se superan las malas características de transferencia de calor tanto del caucho como del TDCB. El gradiente de temperatura se mantiene entre 0.625 y 25°C (1 y 40°F) variando al controlar el flujo de materia prima y ajustando la velocidad del ventilador radial interno. El procesador térmico funciona de manera óptima en el rango de aproximadamente 441°C (825°F) a 527°C (980°F), donde se producirá la cantidad máxima de aceites de pirólisis y el contenido de aceite residual en el TDCB será menos del 3% en peso. Las temperaturas de operación más altas no mejoran la producción de petróleo y reducen la producción de negro de carbón. Las temperaturas más altas descomponen térmicamente los compuestos de petróleo para crear compuestos de peso molecular más livianos y también producen más gases no condensables como el metano y el hidrógeno. Las temperaturas de operación más bajas aumentan el tiempo de pirólisis y dejan el contenido de aceite residual en el negro de carbono. Sin embargo, debe apreciarse que las temperaturas de funcionamiento pueden variar dependiendo del producto deseado.

La figura 1A ilustra una bandeja 3 de rotador ejemplar, que incluye un brazo 6 nivelador estacionario para nivelar los sólidos, un rastrillo 7 estacionario y una ranura 16 a través de la cual los sólidos restantes caen a la siguiente bandeja 3 de rotador. En una realización, el material se deposita en una bandeja 3 de rotador desde una bandeja rotadora verticalmente más alta o desde la alimentación 12a de entrada. Los sólidos depositados encuentran un brazo 6 nivelador estacionario para nivelar los fragmentos en las bandejas 3 a medida que giran para permitir una pirólisis uniforme y eficiente. Esto da como resultado una capa uniforme de fragmentos y permite un calentamiento y una pirólisis consistentes. El brazo 6 nivelador proporciona un espacio sobre la bandeja 3 giratoria para permitir que pase el material sólido. El espacio depende del tamaño de la materia prima inicial y la progresión de la pirólisis en cada nivel del procesador. De acuerdo con lo anterior, los espacios entre un brazo 6 nivelador y la bandeja 3 giratoria asociada pueden ser los mismos para cada bandeja 3 o pueden variar entre bandejas sucesivamente más bajas. En una realización, el nivelador está separado para crear una capa de material en la bandeja giratoria de aproximadamente 2.5 a 15.2 cm (1 a 6 pulgadas). Los sólidos nivelados luego encuentran un rastrillo 7 estacionario que hace que los sólidos caigan por gravedad a través de la ranura 16 y sobre la bandeja 3 giratoria a continuación.

50 El brazo 6 nivelador estacionaria, el rastrillo 7 estacionario para la caída de alimentación y la ranura 16 de cada bandeja 3 giratoria es rotacionalmente alineada para proporcionar el máximo calentamiento uniforme durante la rotación de dicha bandeja. Como se ilustra, el brazo 6 nivelador estacionario está opuesto al rastrillo 7 estacionario solo con fines ilustrativos. El brazo 6 nivelador estacionario se coloca preferiblemente de modo que los materiales caídos se encuentren con el brazo 6 nivelador estacionario tan pronto como el material se deposite en una bandeja para proporcionar un calentamiento uniforme máximo. También como se ilustra, el rastrillo 7 estacionario de bandejas adyacentes se coloca frente al procesador solo con fines ilustrativos. El rastrillo 7 estacionario de cada bandeja 3 giratoria sucesiva puede estar desalineado rotacionalmente para que el material sólido pueda girar al menos $\frac{3}{4}$ de revolución antes de que el siguiente rastrillo 7 estacionario raspe el material sólido en la siguiente ranura 16. Las ranuras 16 de cada sucesivo la bandeja 3 de rotación también puede estar rotacionalmente desalineada de modo que el material de una bandeja precedente se deposite rotacionalmente detrás de la ranura de la bandeja en la que se deposita. En otras palabras, la ranura de una bandeja inferior precede a la ranura de una bandeja superior en la dirección de rotación. Mediante esta disposición, cuando el brazo 6 nivelador fijo extiende el material, el material sólido no cae prematuramente a través de la ranura.

La corriente de sólidos que cae entre las bandejas 3 permite que los materiales entren íntimamente en contacto con los gases 4 de pirólisis. La caída física a la siguiente bandeja elimina productos de descomposición de pirólisis de la superficie de sólidos, exponiendo caucho no pirolizado para la descomposición. El material sólido también se agita físicamente durante el rastrillado, la caída y la nivelación para exponer aún más el caucho sin pirolizar para su descomposición. La eliminación de los productos de pirólisis de la superficie de los fragmentos de neumáticos optimiza la transferencia térmica de calor a los sólidos restantes mediante convección, conducción y radiación. Este proceso da como resultado un polvo de negro de carbono sólido, TDCB, que tiene una distribución de tamaño uniforme y exhibe un contenido mínimo de aceite residual. Además, la exposición de los sólidos a los gases de pirólisis a medida que el material cae entre bandejas permite que el óxido de zinc contenido en la hulla reaccione con los compuestos de azufre en los gases de pirólisis para formar sulfuro de zinc. Esta reacción ($\text{ZnO} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) captura una porción del azufre, reduciendo el contenido de azufre en el producto de aceite condensado. La figura 1B ilustra un material 150 de TDCB a modo de ejemplo. La figura 1C proporciona la distribución de material de los puntos asociados en porcentaje por peso. Los puntos a, c y e son predominantemente zinc y azufre; el punto b es predominantemente aluminio y silicio con pequeñas cantidades de zinc y azufre; y el punto d es predominantemente titanio, aluminio y silicio con pequeñas cantidades de zinc y azufre. El punto e tiene una composición que representa sulfuro de zinc con una relación 2:1 de zinc a azufre, consistente con la estequiometría del sulfuro de zinc producida por la reacción anterior.

El procesador 100 de bandejas verticales incluye una fuente 2 de calor para proporcionar las temperaturas necesarias para la pirólisis. La fuente de calentamiento ejemplar es un elemento de calentamiento eléctrico colocado adyacente a una pared interior del horno 1 cilíndrico. Por lo tanto, el elemento de calentamiento eléctrico puede colocarse entre las bandejas 3 de rotación y la pared interior del horno 1 cilíndrico para proporcionar calor radiativo al interior del horno. Los sólidos también se calientan por los gases circulantes, que proporcionan una transferencia de calor por convección al lecho de los fragmentos de neumáticos y ayudan a mantener temperaturas uniformes en el negro de carbono y los minerales liberados dentro de aproximadamente $\pm 0.625^\circ\text{C}$ (1°F). Por lo tanto, los fragmentos de neumáticos se someten a una temperatura más uniforme durante todo el proceso, creando una pirólisis eficiente y un producto uniforme y reproducible. Este método de calentamiento, junto con las cámaras neumáticas a la entrada y salida del procesador, también mantiene una atmósfera dentro del recipiente con menos de aproximadamente 0.5% de oxígeno sin el uso de nitrógeno de purga. Esto minimiza la cantidad de negro de carbón y minerales arrastrados en el gas circulante. Por lo tanto, los costes operativos se reducen y la eficiencia térmica se optimiza. Se pueden usar otras fuentes de calentamiento en lugar de los elementos de calentamiento eléctricos ilustrados.

Alternativamente, el procesador 100 de bandejas verticales se puede calentar indirectamente por la combustión de una fuente de combustible dentro de un espacio anular dentro de las paredes del horno 1 cilíndrico. Por ejemplo, gas natural, aceite de calefacción, o aceite de pirólisis y pasando los productos de gas de combustión a través de un espacio anular entre la pared 1a interior y la pared 1b exterior del procesador de pirólisis. En este método, la pared 1a interior puede calentarse y proporcionar transferencia de calor radiativo a las bandejas 3 y material sólido, y calor conductivo y radiativo a los gases circulantes de pirol. Este método de proporcionar calor minimiza el volumen circulante de gases dentro del procesador de pirólisis, minimizando así la cantidad de negro de carbón arrastrado en los gases de pirol.

En una realización ejemplar, el flujo 4 de gas se mantiene a través de los sólidos en las bandejas 3 por un turboventilador 5 central accionado por un árbol 8 de accionamiento para las turbinas. El árbol 8 de accionamiento pueden ser motorizados por montaje 10 de árbol de accionamiento, que puede incluyen ruedas dentadas, cadenas, engranajes, etc. para rotar el árbol de accionamiento a las velocidades deseadas mientras se mantiene el ajuste de baja vibración. Un turboventilador 5 radial mueve suavemente los gases 4 de pirólisis a través de los sólidos en cada bandeja 3 para proporcionar transferencia de calor por convección. El giro del lecho y el movimiento de los gases de pirólisis a través del lecho crean una temperatura uniforme en todo el lecho y dan como resultado una composición del producto y características físicas consistentes. Además, el suave movimiento de las partículas de negro de carbón liberado permite que las partículas crezcan por mecanismos de agregación y aglomeración a tamaños superiores a 20 micrómetros, lo que reduce sustancialmente la formación de polvo y el arrastre de negro de carbón con los gases de pirólisis.

El procesador 100 de pirólisis también puede incluir cámaras 11 neumáticas y de purga de oxígeno para proporcionar un ambiente sustancialmente libre de oxígeno dentro del procesador. En una realización, la purga de nitrógeno se usa para eliminar el aire que contiene oxígeno, que ocupa la fracción vacía entre las piezas de trituración de neumáticos y se absorbe en las trituraciones de neumáticos. Eliminar el oxígeno del material puede evitar la oxidación térmica (es decir, quemar) y es beneficioso desde el punto de vista del proceso, la seguridad y el medio ambiente. Preferiblemente, el nivel de oxígeno se mantiene en o por debajo del 1% durante el proceso de pirólisis. El procesador puede funcionar bajo una presión generalmente neutra, por ejemplo, ± 0.747 MPa (3 pulgadas WC (columna de agua)). Aunque se pueden usar diferentes presiones, no se prefieren las presiones negativas, ya que pueden permitir la fuga de aire, y no se prefieren las presiones positivas, ya que pueden permitir el escape de gases inflamables y explosivos a través de juntas y sellos del sistema. En una realización, la presión puede hacer el ciclo de ser ligeramente negativa, a neutral, a ligeramente positiva como resultado de las variaciones de presión provocadas por la entrada de nitrógeno desde las cámaras neumáticas de entrada y salida del procesador. En una realización, la presión en el procesador puede controlarse mediante un soplador o ventilador de succión en control de circuito cerrado con uno o más sensores de presión en el recipiente del procesador.

En una realización, en la alimentación 12a de entrada y la alimentación 12b de salida, el material sólido puede ser desoxigenado por el sistema 13 de purga de nitrógeno usando gas 14 de purga que resulta en material que sale de la cámara neumática en 15 que se purga de oxígeno o de hornos gases. El proceso se llama “desgasificación”. Las cámaras neumáticas y la purga de nitrógeno pueden incluir una válvula 18a de entrada y una cámara 19 de retención y una válvula 18b de salida. La cámara neumática mantiene un sello para mantener el oxígeno fuera del horno 1. La cámara de retención permite que cantidades controladas de fragmentos se purguen con nitrógeno para eliminar el aire contenido en la fracción vacía entre los fragmentos.

Las realizaciones, como se describe en el presente documento, se usan preferiblemente para sistemas de alimentación continua. Sin embargo, las realizaciones también pueden ser aplicables a los sistemas de alimentación por lotes. En los sistemas de alimentación por lotes, una retorta se carga con una cantidad fija de materia prima y generalmente se carga a una temperatura lo suficientemente baja como para que no se produzca la combustión de la alimentación. La retorta se sella, se purga de oxígeno mediante vacío o con un gas inerte, y se calienta utilizando un perfil de temperatura predeterminado. El material de alimentación se piroliza y se extraen gases de pirólisis. Después del tiempo de residencia requerido en la retorta y se logra un enfriamiento suficiente, se abre la retorta y se recogen los productos sólidos. Alternativamente, en los sistemas de alimentación continua, la materia prima se introduce en un procesador térmico, se transporta a través del sistema calentado y luego se piroliza utilizando un perfil de temperatura y velocidad de alimentación predeterminados. A medida que el material de alimentación se piroliza, los gases se extraen y se recogen. Los productos sólidos se producen y transportan fuera del procesador. Los sólidos se enfrían típicamente mediante un mecanismo de intercambio de calor y se descargan continuamente.

La figura 2A ilustra un ejemplo de proceso 200 continuo de pirólisis para convertir térmicamente neumáticos en negro de carbón combinado con polvos minerales, aceite y gases no condensables. En una realización ejemplar, los neumáticos se triturados en línea con el proceso de pirólisis. El proceso ejemplar incluye la preparación de los neumáticos para la pirólisis 250, la pirólisis de los neumáticos 252, el refinado de la salida de gas, incluidos los aceites 254 condensables, y el refinado de la salida de TDCB 256. Durante la preparación 250, los neumáticos se triturados, se secan y se transfieren al procesador de pirólisis. Durante la pirólisis 252, los fragmentos de neumáticos se pueden calentar a una temperatura suficiente para la pirólisis en un entorno privado de oxígeno para evitar la quema de los orgánicos a temperaturas normales de funcionamiento. La ausencia de oxígeno también evita condiciones peligrosas de gases inflamables en presencia de oxígeno mientras están por encima de sus temperaturas de autoignición. El procesamiento de los materiales 256 sólidos puede incluir retirar el TDCB del procesador, enfriar y separar el material. Los gases de pirólisis también pueden eliminarse del procesador y tratarse adicionalmente para los productos 254 deseados. Por ejemplo, el sistema también puede incluir varios procesos para condensar los aceites de pirólisis de los gases no condensables. Los gases no condensables representan un gas combustible que luego puede quemarse o usarse como combustible en generadores para producir electricidad.

En una realización ejemplar los neumáticos 201a son triturados 204, se seca 206, y se transfirieron 202 en línea con el proceso 252 de pirólisis. Por ejemplo, los neumáticos 201a se transportan a un transportador 202 que introduce los neumáticos 201a a una trituradora 204. Los neumáticos 201a pueden cortarse en una trituradora 204 donde se agrega agua para enfriar las cuchillas. Los fragmentos 201b húmedos pueden transferirse luego a través del transportador 202 a través de un secador 206. El secador 206 puede ser un secador 208 a gas o de vapor, donde los fragmentos 201b se transfieren a través de un lecho fluido, se secan y despolvan de pequeños trozos de goma y fibra, y enviado al procesador 210 de pirólisis para descomposición. En una realización, la fuente de calor para el secador a gas o vapor es a partir de los gases no condensables derivados del proceso de pirólisis como se describe en el presente documento, o el vapor recuperado de los generadores eléctricos de motores alternativos alimentados por gases no condensables. Alternativamente, los neumáticos pueden prepararse por separado y luego llevarse a la planta de procesamiento de pirólisis para su descomposición. En este caso, los neumáticos aún pueden secarse para eliminar el exceso de humedad residual o pueden usarse directamente.

Preferiblemente, el triturado 201c de neumático introducido en el procesador de pirólisis es pequeña con el fin de producir una mejor calidad de carbono y aceite cuando se usan con realizaciones como se describe aquí, y para reducir el tiempo necesario para la pirólisis que se produzca, aumentando así la capacidad del procesador o reduciendo el gasto de capital requerido para el procesador. Los fragmentos de neumáticos pueden provenir de múltiples fuentes. La instalación de pirólisis puede incluir una ubicación en el sitio para procesar los neumáticos antes de que se realice la pirólisis. Los neumáticos y/o los fragmentos de los neumáticos pueden procesarse en el extremo delantero del proceso de pirólisis con equipos para eliminar el acero y gran parte de la fibra de refuerzo de los fragmentos de los neumáticos. El equipo en el sitio puede estar directamente en línea con la línea del equipo de pirólisis, o puede estar adyacente a la línea del equipo de pirólisis. Alternativamente, los fragmentos de neumáticos pueden ser preprocesados fuera del sitio u obtenidos de una fuente independiente.

En una realización ejemplar, los neumáticos son cortados en pedazos de menos de 15 cm (6 pulgadas) de longitud. Preferiblemente, los fragmentos de neumático se cortan en trozos de menos de aproximadamente 5 cm (2 pulgadas) de longitud. Por ejemplo, un fragmento de neumático ejemplar tiene aproximadamente 19 mm (3/4 pulgadas) de ancho por 19 mm (3/4 pulgadas) de largo por 9.5 mm (3/8 pulgadas) de espesor, o menos. Aunque se puede usar un tamaño de trituración más grande, se prefieren trituraciones más pequeñas. Los tamaños de trituración más grandes, incluidos 15 cm (6 pulgadas) de largo y 3.8 cm (1.5 pulgadas) de ancho, pueden no transmitirse de manera tan efectiva a través de un sistema de pirólisis continua. Además, los tamaños de trituración de más de 9.5 mm (3/8 pulgadas) de grosor

pueden no pirolizarse tan rápido o de manera tan uniforme como las trituraciones de menor espesor debido a las propiedades térmicas del caucho, es decir, el caucho es un conductor térmico muy pobre. También se prefieren tamaños de trituración más pequeños para producir un carbón y aceite de calidad más uniforme cuando se procesan con un proceso continuo como se usa con las realizaciones como se describe aquí. Por lo tanto, se prefieren fragmentos más pequeños.

En una realización, los fragmentos de neumático están dimensionados con precisión por lo que sus dimensiones no varían en más de un porcentaje fijo. En una realización, los fragmentos de neumáticos tienen una densidad aparente que no varía en más del 0 al 20 % por ciento. Los fragmentos de neumáticos de un tamaño uniforme y/o la densidad aparente del pirolizado de manera más uniforme en comparación con los fragmentos de neumáticos de un tamaño y/o densidad no uniforme. Por lo tanto, se prefieren trozos de neumático de una dimensión y/o densidad uniformes para producir una calidad más uniforme de carbono y aceite y gas no condensable cuando se procesan con un proceso continuo como se usa con las realizaciones como se describe en el presente documento.

Los fragmentos secos también se prefieren ya que los fragmentos secos reducen la carga térmica necesaria para llevar el material a una temperatura suficiente para la pirólisis. Además, una materia prima seca permite al productor controlar la cantidad de vapor de agua en el procesador, controlando así la reacción en cadena lateral del agua con carbono para producir monóxido de carbono y dióxido de carbono, dependiendo de las temperaturas de operación. Además, el exceso de vapor de agua puede reportarse con los productos del petróleo causando emulsiones. Eliminar el agua de los fragmentos de neumáticos es más fácil que eliminar el agua de las emulsiones después del proceso de pirólisis. De acuerdo con lo anterior, incluso si los fragmentos se obtienen de una fuente fuera del sitio, los fragmentos aún pueden tratarse previamente para eliminar el exceso de agua de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento.

En una realización, el acero se elimina de los fragmentos de neumáticos antes del proceso de pirólisis. Muchos neumáticos para pasajeros y camiones incluyen cinturones de acero que se quitan preferiblemente al preparar los neumáticos para el proceso de pirólisis. Es posible que el acero que queda en la trituración no se transfiera de manera efectiva a través del proceso continuo de pirólisis, creando problemas difíciles de manejo de materiales que conducen a la obstrucción del sistema. Además, los hilos de acero de refuerzo en los neumáticos tienden a tejerse juntos una vez liberados de la matriz de caucho vulcanizado, formando "bolas de pelo" de acero que complican aún más el manejo del material. Además, la presencia de acero en pedazos puede dañar o desgastar prematuramente el equipo, como válvulas, tuberías, etc., debido a su naturaleza abrasiva. Por lo tanto, el acero se elimina preferiblemente junto con casi toda la fibra de refuerzo. Se pueden usar varios procesos de eliminación de acero y fibra durante la trituración, como los que se usan para producir caucho desmenuzado, caucho de arena y caucho para terrenos de juego. El acero removido puede separarse y reciclarse por separado de los restos de llantas restantes.

Los sistemas 202 de transporte mecánico se pueden usar para transferir materias primas 201a, 201b, 201c primas al procesador 210 pirólisis sistemas 202 ejemplares transportadoras que pueden ser utilizados para el transporte de las materias primas pueden incluir, por ejemplo, elevadores de cangilones u otros medios mecánicos. En una realización, se usa un sistema de transporte neumático de presión positiva para transportar los neumáticos a la parte superior del procesador de pirólisis. Por ejemplo, el sistema de transporte neumático transporta fragmentos de neumáticos aproximadamente 50 pies verticalmente a la parte superior del procesador 210 de pirólisis. El transporte neumático reduce el inventario total de fragmentos, en comparación con una alternativa mecánica como un elevador de cangilones, minimizando la posibilidad de contaminación y reduciendo la magnitud del peligro de incendio en el equipo de manejo de materiales. Además, el procesamiento vertical del material maximiza el uso de la gravedad para mover los fragmentos de neumáticos y minimiza el uso de equipos de manejo de materiales entre las operaciones de la unidad. Al final del sistema de transferencia neumática de presión positiva, el aire puede separarse de los fragmentos a través de un ciclón separador de aire y luego la gravedad caer en una tolva 212. La tolva 212 puede ser generalmente cilíndrica. La tolva también puede incluir una sección de mayor diámetro en la descarga en comparación con la entrada. Esta forma cónica invertida reduce la posibilidad de taponamiento del canal ya que los fragmentos de goma tienen un alto coeficiente de fricción y tienden a tapar fácilmente una tolva.

Haciendo referencia a la figura 2B, en el sistema ejemplar, los fragmentos 201c de neumáticos se pirolizan en un procesador 210 a una temperatura suficiente para la pirólisis. El procesador 210 puede ser, por ejemplo, como se describe anteriormente con respecto a la figura 1. Los fragmentos 201c entrantes pueden desgasificarse antes de ingresar al procesador 210. Después de desgasificarse, los fragmentos ingresan en la parte superior del procesador 210 de pirólisis, que se calienta calentando elementos y la gravedad cae sobre una bandeja giratoria de producto. El procesador puede calentar los sólidos suficientes para la pirólisis, como más de 421°C (790°F). Preferiblemente, el procesador calienta el material entre aproximadamente 441°C (825°F) y 527°C (980°F). Los sólidos se mantienen a aproximadamente $\pm 0.625^\circ\text{C}$ (1°F) mediante calentamiento por radiación, convección y conducción. En una realización, el procesador de pirólisis elimina adicionalmente o alternativamente continuamente oxígeno del sistema. Por lo tanto, el procesador 210 de pirólisis se purga constantemente con gas nitrógeno para mantener el nivel de oxígeno en o por debajo del 1%. En una realización, el procesador 210 de pirólisis consiste en un reactor de bandeja giratoria vertical. Los materiales sólidos viajan por múltiples bandejas giratorias mediante el uso de un rastrillo mecánico estacionario y un sistema de brazo nivelador estacionario en cada bandeja horizontal. El rastrillo mueve eficientemente los fragmentos de una bandeja a otra, mientras que el sistema de nivelación puede extender las pilas y así garantizar una transferencia de calor y una pirólisis efectivas. El flujo de gas se mantiene a través de los

fragmentos en las bandejas por un turboventilador central. Este proceso continúa hasta que se completa la reacción de pirólisis del material inicial. En este momento, la TDCB llega a la salida 218 de producto y se retira desde el procesador 210 de pirólisis.

5 El tamaño de la unidad de procesamiento térmico puede depender de la capacidad de diseño de la instalación específica. Por ejemplo, de 15 a 25 bandejas giratorias, separadas verticalmente de 10 a 50 cm (4 a 20 pulgadas), se pueden usar con una unidad de procesamiento térmico de 3 a 6.1 m (10 a 20 pies) de diámetro y de 4.6 a 12.2 m. (15 a 40 pies) de altura. Los procesos por lotes también pueden usarse para la pirólisis, pero pueden no ser tan eficientes. Además, los procesos por lotes pueden funcionar bajo vacío como el método preferido para evacuar el aire contenido en el volumen de la fracción vacía entre las virutas del neumático. Sin embargo, los sistemas por lotes generalmente no tienen una forma conveniente o económica de hacer circular suavemente los gases de pirólisis para mejorar la transferencia de calor y la química de reacción. Además, el recipiente de lote debe enfriarse a menos de 204°C (400°F) después de cada lote para permitir que el TDCB se retire del recipiente a una temperatura inferior a la temperatura de autoignición de TDCB, aproximadamente 260°C (500°F). Tal consumo de tiempo y pérdida de calor térmico hacen que otros procesos sean ineficientes.

15 En una realización, la purga de nitrógeno se utiliza para eliminar el oxígeno, que ocupa la fracción de huecos entre piezas de fragmentos de neumático y se absorbe en los fragmentos de neumático antes de entrar en el procesador. El nitrógeno se purga durante un período de tiempo determinado para eliminar el oxígeno presente en los fragmentos. Por ejemplo, los fragmentos 201c de neumático caen de la tolva 212 sobre una válvula 216a superior que se abre para permitir que una cantidad medida de material caiga por gravedad en una cámara 216 en la parte superior de una
20 válvula 216b inferior. La válvula 216a superior luego se cierra. El nitrógeno 216c se introduce en la cámara entre las válvulas 216a y 216b cerradas para eliminar el oxígeno arrastrado en el flujo de material. El oxígeno está preferiblemente limitado en el procesador térmico e inmediatamente después del proceso de pirólisis para reducir la posibilidad de quemaduras o explosiones. Después de un período de tiempo determinado, la válvula 216b inferior se abre y deja caer los fragmentos en el siguiente sistema de transferencia, antes de cerrar nuevamente para otra adición controlada de fragmentos. Después de que la válvula 216b inferior se cierra, la válvula 216a superior se abre para repetir el ciclo. En una realización, la válvula 12b inferior tiene 30 cm (12 pulgadas) de diámetro, mientras que la válvula 12a superior tiene 20 cm (8 pulgadas) de diámetro, y la cantidad medida de material es de aproximadamente 28 L (1 pie cúbico), y la cantidad de tiempo dada para la purga de nitrógeno es de aproximadamente 0.3 minutos. Las cámaras 216 neumáticas antes y después del procesador 210 pueden funcionar de manera similar. En una realización, la
25 cámara 216 neumática en la salida 218 del procesador emplea nitrógeno para purgar los gases del horno del carbón que sale. La cámara de cámara neumática está equipada con una bomba de vacío, que mantiene una ligera succión para expulsar el nitrógeno de purga y los gases del horno. La bomba de vacío también tira de nitrógeno de purga desde el tornillo 214 de enfriamiento.

35 Tornillos 214 de refrigeración pueden utilizarse justo antes y/o justo después del proceso de pirólisis para evitar que el material transportado se vuelva pegajoso o arda, respectivamente. Estos tornillos de enfriamiento pueden incluir un árbol hueco y tramos, así como una camisa de enfriamiento externa para enfriar uniformemente el material transportado. Por ejemplo, el eje del tornillo y los tramos son huecos, a través de los cuales puede fluir agua fría de una torre de enfriamiento. Además, la carcasa del tornillo de alimentación puede estar revestida, donde también puede circular un flujo de contacto del agua de la torre de enfriamiento. En una realización, se usa un tornillo 214 de
40 alimentación para transportar los fragmentos 201c al procesador 210 de pirólisis. En una realización a modo de ejemplo, después de eliminar el oxígeno de los fragmentos de neumático, los fragmentos se dejan caer en el tornillo de alimentación. El tornillo de alimentación también puede purgarse con nitrógeno para evitar que los gases de pirólisis escapen del procesador. El tornillo de alimentación también se puede enfriar para que el procesamiento térmico no comience antes de que los fragmentos entren en el procesador térmico. El uso de un tornillo de alimentación nivela el flujo de fragmentos al procesador, evitando el apilamiento excesivo en las bandejas.

Los materiales 220 sólidos después de la pirólisis pueden salir del fondo del procesador de pirólisis a través de una cámara 216 neumática. Los materiales 220 sólidos que salen de la válvula de cámara neumática consisten en TDCB y otros compuestos, denominados colectivamente cenizas. El material sólido puede retirarse del procesador 210 de pirólisis y enfriarse. El TDCB puede enfriarse por debajo de su temperatura de autoignición, aproximadamente 260°C (500°F), para evitar que se queme después de retirarlo del procesador. Por ejemplo, el material se descarga desde la unidad de procesamiento térmico a través de volúmenes semicontinuos de 1 pie cúbico a través de la cámara 216 de aire. El sistema de enfriamiento puede incluir un tornillo 214 de enfriamiento como se diseñó anteriormente para permitir que el agua fría de una torre de enfriamiento fluya a través de un árbol de tornillo hueco y tramos. El tornillo de enfriamiento también puede estar revestido para permitir que circule agua de enfriamiento adicional. En una
55 realización, el tornillo de enfriamiento enfría el carbonizado desde la temperatura de pirólisis de aproximadamente 527°C (980°F), hasta aproximadamente 38°C (100°F) o menos, antes de salir del tornillo de enfriamiento. El tornillo de enfriamiento puede tener una longitud suficiente para proporcionar el tiempo de enfriamiento apropiado para el carbonizado, como por ejemplo aproximadamente 6.1 m (20 pies de largo). En una realización, el tornillo de enfriamiento también se purga 222 con nitrógeno para barrer los gases del horno del TDCB y evitar la presencia de
60 oxígeno mientras el TDCB se enfría, evitando así que el TDCB se encienda al salir del procesador de pirólisis por encima de su temperatura de autoignición. Además, el gas de purga de nitrógeno evita que los gases del procesador acompañen al TDCB a través del tornillo de enfriamiento. Por lo tanto, cuando se abre la cámara 216 de aire para dejar caer el material 220 sólido en el tornillo 214 de enfriamiento, el gas 222 de purga entra en la cámara 216 de aire

y evita el escape de gases de pirólisis. Cuando la cámara 216 de aire está cerrada, el gas 222 de purga se dirige a lo largo del tornillo 214 de enfriamiento con el material 220 sólido para evitar que el oxígeno entre en la salida del tornillo.

El TDCB del proceso de pirólisis descrito en el presente documento incluye aproximadamente 80-99 % de carbono que contiene hasta 4% de aceite de pirólisis unida a la superficie entremezclado con 1-19% de ceniza inorgánica que contiene hasta 4% de aceite de pirólisis unida a la superficie, y puede incluir compuestos orgánicos polares entremezclados con hasta 2% de partículas de ZnS. Este material forma aglomerados sólidos que varían en diámetro desde 0.040 μm a 10000 μm . La figura 3 ilustra una distribución de tamaños del material sólido resultante. El TDCB sale de la parte inferior del procesador y se recoge. El TDCB puede usarse como un adsorbente que tiene las características mencionadas anteriormente y es aplicable a diversos propósitos, tales como purificación de agua, purificación de gases, purificación de aire, purificación de solventes, purificación de hidrocarburos, recuperación de vapor, decoloración y desodorización. El TDCB también se puede usar como colorante, útil para agregar tonos oscuros y tonos grises a tintas, plásticos, polímeros, pinturas, materiales de caucho y materiales inorgánicos como cemento, concreto y yeso. El TDCB también se puede usar como agente de refuerzo en plásticos, pinturas, materiales de caucho y materiales inorgánicos como cemento, concreto y yeso.

En una realización del proceso, los agregados TDCB están formados por mezcla de carbono, óxidos metálicos inorgánicos, que incluyen óxidos de silicio, óxidos de zinc, óxidos de aluminio junto con un aglutinante material tal como un aceite de pirólisis derivados de goma. La mezcla se calienta haciendo que el material aglutinante fluya entre los agregados de TDCB y los agregados de óxido de metal. El calentamiento adicional de los agregados, en una atmósfera gaseosa inerte, es decir, un proceso de pirólisis hace que el material aglutinante se rompa, dejando un recubrimiento de un líquido hidrocarbonado en las partículas de óxido de carbono y metal. En una realización, el TDCB, los agregados de óxido de metal mezclados con el aglutinante se usan como materia prima para el proceso de pirólisis descrito anteriormente. Este material sale de la parte inferior del procesador y se recoge. Los agregados de TDCB resultantes se pueden usar como agentes de refuerzo en plásticos, polímeros, pinturas, materiales de caucho y materiales inorgánicos como cemento, concreto y yeso. El agregado de TDCB también se puede usar para purificar solventes, coadyuvantes de procesamiento y pigmentos a partir de materiales líquidos.

Con referencia de nuevo a la figura 2A, el proceso de pirólisis también puede eliminar y procesar adicionalmente los gases 254 de pirólisis. En una realización, el sistema 210 de pirólisis puede incluir además un sistema 224 de escape que incluye un ventilador 226 de escape para eliminar continuamente los productos gaseosos de pirólisis del procesador 210, que incluye gases condensables y no condensables. Los gases de pirólisis también pueden tratarse adicionalmente para producir los productos 254 deseados. Por ejemplo, el sistema también puede incluir varios procesos para condensar y separar los aceites de pirólisis de los gases no condensables. Los gases no condensables representan un gas combustible, que luego puede quemarse o usarse como combustible en generadores para producir electricidad.

En una realización, el proceso 200 de pirólisis puede ser totalmente automatizado. Por ejemplo, se utiliza un sistema de control distributivo automatizado, junto con un sistema de interfaz hombre máquina (HMI). El sistema de control distributivo está diseñado para incluir lógica de escalera y gráficos de pantalla. El sistema automatizado con la interfaz gráfica permite que la planta de procesamiento funcione de manera continua (24/7) con un personal mínimo. El sistema también puede incluir enclavamientos de seguridad incorporados adicionales. Además, el sistema puede incluir secuencias de inicio y apagado que pueden ejecutarse automáticamente una vez iniciadas por un técnico.

La figura 4 ilustra un sistema 400 ejemplar para procesar 254 el TDCB del proceso de pirólisis de la figura 2. En una realización, el material 220 sólido de la figura 2 se somete a un procesamiento adicional para producir un producto TDCB granulado. El TDCB granulado es más estable y se maneja más fácilmente que el TDCB en polvo, lo que mejora la facilidad de manejo, embolsado y envío. El producto TDCB granulado también reduce las partículas en el aire, mejora la dispersión uniforme en la mezcla con caucho, plásticos, líquidos y sólidos, y está especificado por distribuidores y clientes en los mercados comerciales. Con tales mercados, el TDCB granulado debe cumplir con especificaciones adicionales, tales como tamaño, resistencia al aplastamiento, densidad de vertido, contenido de partículas finas y tipo de aglutinante. Otros métodos y formulaciones de pirólisis conocidos utilizados para producir TDCB granulado no cumplen con una o más de estas especificaciones, tal vez debido al tamaño, estructura o composición del TDCB. Esta realización produce un producto TDCB granulado que cumple con las especificaciones de estos mercados comerciales, y consta de las siguientes etapas como se muestra en la Figura 4: 402 reducción de tamaño, 404 clasificación, 406 formación de gránulos, 408 secado de gránulos, 410 cribado y 412 embolsado. El método 414 de transferencia entre cualquiera de las etapas anteriores puede ser neumático, sinfín de tornillo, transportador o por medio de contenedores como contenedores o bolsas.

En la etapa 402 de reducción de tamaño, el TDCB se transfiere a un reductor de tamaño para reducir el tamaño de aglomerado promedio de la TDCB derivado de pirólisis a un intervalo de tamaño deseado. Por ejemplo, y según las especificaciones del distribuidor o del cliente, la etapa de reducción de tamaño puede llevar el TDCB de un tamaño de aglomerado promedio de aproximadamente 500 micrómetros a un tamaño promedio de entre aproximadamente 50-20 micrómetros, o entre aproximadamente 20-10 micrómetros, o menos que aproximadamente 5 micrómetros, o incluso en el rango submicrónico. Además, la etapa 402 de reducción de tamaño puede usarse para descomponer el contenido mineral o de fibra residual contenido en el TDCB. La etapa 402 de reducción de tamaño produce un TDCB que tiene un rango de distribución de tamaño específico. La reducción de tamaño se logra utilizando cualquiera de los

siguientes molinos de reducción de tamaño, incluidos, entre otros, un molino de chorro, un molino clasificador de aire, un molino de martillos, un molino de rodillos, un molino de bolas o un molino vibratorio (usando cilindros de cerámica o acero) para descomponer los aglomerados de TDCB. El método 414 de transferencia entre el proceso de pirólisis en la etapa 402 de reducción de tamaño puede ser neumático, sinfín de tornillo, transportador o por medio de contenedores como contenedores o bolsas. El resultado de esta etapa de procesamiento es un TDCB de tamaño reducido.

Después de la etapa 402 de reducción de tamaño, TDCB de tamaño reducido se transfiere opcionalmente a una etapa 404 de clasificación para la eliminación de cualquier fibra residual y cualquier aglomerado de gran tamaño o de tamaño reducido de TDCB y minerales. El método 414 de transferencia entre la etapa 402 de reducción de tamaño y la etapa 404 de clasificación puede ser neumático, sinfín de tornillo, transportador o por medio de contenedores tales como recipientes o bolsas. La etapa 404 de clasificación puede consistir en un conjunto de pantallas con tamaños de malla definidos, en los que el TDCB reducido por tamaño pasa selectivamente para permitir la eliminación de material de gran tamaño. Alternativamente, el TDCB de tamaño reducido puede traducirse en un sistema clasificador de aire configurado para eliminar cualquier fibra residual o aglomerados de TDCB y minerales sobredimensionados y de menor tamaño, proporcionando el producto de TDCB clasificado de tamaño reducido deseado.

Después de la etapa 402 de reducción de tamaño y/o etapa 404 de clasificación, el TDCB clasificado y/o de tamaño reducido, derivado de pirólisis, denominado en lo sucesivo como el "producto TDCB" se transfiere a una etapa 406 de granulación, donde es mezclado con un aglutinante para formar gránulos. El método 414 de transferencia a la etapa 406 de granulación puede ser neumático, sinfín de tornillo, transportador, o por medio de contenedores tales como recipientes o bolsas. Una vez transferido a la etapa 406 de granulación, el producto TDCB se mezcla con un aglutinante, a través de un sistema de suministro de aglutinante en proporciones adecuadas para iniciar y propagar la granulación. El aglutinante puede ser líquido, incluyendo agua, o una mezcla acuosa que contenga materiales aglutinantes como lignina, ligninsulfonato de calcio, melaza, almidón, azúcar, sales, polímeros solubles en agua como alcohol polivinílico, ácido policarboxílico, celulósicos o mezclas de los mismos. Alternativamente, el aglutinante puede ser un aceite de hidrocarburo, cera, asfaltenos o alquitrán. El aglutinante también puede incluir un producto oleoso derivado de la pirólisis, ya sea agregado o unido en el producto TDCB como resultado de las condiciones de pirólisis y post - procesamiento. La concentración del aglutinante con respecto al producto TDCB puede variar de aproximadamente 0.1 por ciento en peso a 90 por ciento en peso. El aglutinante puede mezclarse continuamente con el producto TDCB a través de un sistema de medición, como una pulverización, o como una corriente líquida. El método preferido de granulación incluye, entre otros, un granulador de molino de pasadores equipado con varillas cilíndricas o cuchillas orientadas en una configuración específica. Las propiedades del producto TDCB dependen del tipo de aglutinante, la concentración de aglutinante, la temperatura, la velocidad de rotación del molino, las propiedades de TDCB y el tiempo de residencia en la granuladora. El tamaño del producto TDCB puede estar en el rango de aproximadamente 0.01 micrómetros a 6000 micrómetros.

Después de que se forma el producto TDCB granulado, que sale de la etapa 406 de granulación y se transfiere opcionalmente a una etapa 408 de secado. El método 414 de transferencia entre la etapa 406 de granulación y la etapa 408 de secado puede ser neumático, tornillo sin fin, transportador, o por medio de contenedores como contenedores o bolsas. La etapa 408 de secado se usa para fijar la concentración de aglutinante en un nivel o intervalo deseado y es típicamente de aproximadamente 0.01 por ciento en peso a 90 por ciento en peso con respecto al producto TDCB granulado. Los gránulos también se pueden secar para impartir propiedades específicas al gránulo, tales como el rango de tamaño del gránulo, la dureza del gránulo, la densidad de vertido, la fluidez y el contenido de partículas finas. Las propiedades finales de los gránulos dependen de la concentración final del producto TDCB aglutinante/granulado, la temperatura de calentamiento, el tiempo de secado y el perfil de calentamiento. Los ejemplos de sistemas de secado incluyen, entre otros, un lecho vibratorio con gas forzado, por ejemplo, aire, que se calienta opcionalmente, un horno rotativo calentado interna o externamente con o sin gas forzado, un gas forzado y/o un horno de transporte calentado, o un horno de convección.

Después de secado deseado, el producto TDCB granulado puede ser transferida a una etapa 410 de cribado para producir gránulos dentro de un intervalo de tamaño especificado. El método 414 de transferencia entre la etapa 408 de secado y la etapa 410 de cribado puede ser neumático, sinfín de tornillo, transportador, o por medio de contenedores tales como recipientes o bolsas. En una realización, la etapa 410 de cribado consiste en una serie de tamices con tamaños de malla específicos. A medida que el producto TDCB granulado se transfiere a las pantallas, los gránulos de gran tamaño y los granulados de tamaño reducido se eliminan según el tamaño. Por ejemplo, se puede requerir que los gránulos utilizados en el procesamiento del caucho tengan un tamaño de menos 1.4 mm (malla 14) a más 0.5 mm (malla 35). Esto indica que los gránulos se ajustan a través de un tamiz de malla 14 y se retienen en un tamiz de malla 35. Los gránulos que se encuentran fuera de este rango pueden transferirse nuevamente a la etapa 402 de reducción de tamaño para su reprocesamiento, alternativamente para otro producto o no se utiliza.

Después de la etapa 410 de cribado, el producto TDCB granulado especificada se transfiere a una etapa 412 de embolsado donde se carga en bolsas u otros recipientes para el envío, almacenamiento, o uso posterior. El método 414 de transferencia entre la etapa 410 de cribado y el proceso de la etapa 412 de embolsado puede ser neumático, sinfín de tornillo, transportador, o por medio de contenedores como contenedores o bolsas.

El proceso 400 de refinación sólida como se describe en el presente documento pueden implementarse de manera independiente, re-secuenciado, o utilizado en diversas combinaciones y sub-combinaciones como se entendería por una persona de experiencia en la técnica. Después de cualquiera de las etapas anteriores, el producto puede transferirse a bolsas u otros contenedores para su envío, almacenamiento o uso posterior. Los procesos seleccionados también pueden implementarse mientras que otros no. Por ejemplo, el material 220 sólido puede separarse y clasificarse como en la etapa 404 descrita anteriormente, y luego embolsarse directamente, como en el paso 412, sin los pasos intermedios de granulación. Otras combinaciones y subcombinaciones de los procesos descritos también están dentro del alcance de la presente divulgación. En una realización, el material 220 sólido se transfiere desde el tornillo 214 de enfriamiento de la figura 2 a través de una tolva de caída por gravedad a un tamiz para la separación del tamaño. El TDCB deseado se deja caer en un sistema de transferencia neumático que lo lleva a un clasificador de aire. El TDCB separado puede clasificarse adicionalmente por peso y tamaño de partícula. Preferiblemente, el producto final es un material en polvo fino.

La corriente de producto, que consiste en material muy fino, puede tener también una pequeña cantidad de material más pesado y más grande de tamaño de partícula, incluyendo la fibra, que pueden no haber pirolizado efectivamente. El clasificador puede separar efectivamente el material por peso y/o tamaño de partículas a medida que el producto fluye continuamente a través del sistema. Por ejemplo, el sistema clasificador elimina material dimensionado entre 0.1 micrómetros y 10 micrómetros de la corriente del producto. Dicho material contiene minerales de óxido de zinc y dióxido de silicio y óxido de aluminio, que representan aditivos para la formulación original de los neumáticos. La eliminación de los minerales mejora efectivamente la pureza del producto TDCB, reduciendo su contenido de cenizas. Además, el clasificador de aire puede eliminar material sobredimensionado de más de 200 micrómetros de tamaño, incluidas las fibras que permanecen sin pirolizar, lo que garantiza la pureza del producto. En la Figura 3 se muestra una distribución ejemplar del tamaño de partícula del producto TDCB que sale del clasificador de aire. El TDCB objetivo, seleccionado por tamaño y peso de partícula, se deja caer a un sistema final para el embolsado 412. Por ejemplo, las partículas TDCB objetivo se caen a un sistema neumático final que transfiere las partículas para su embolsado.

Las figuras 5A y 5B ilustran sistemas ejemplares para procesar los gases del proceso de pirólisis de la figura 2. En una realización, la figura 5A, el sistema incluye un condensador enfriado por agua para separar los gases condensables y no condensables después del proceso de pirólisis. Esto produce un enfriamiento "instantáneo" de los aceites sublimados de aproximadamente 316°C (600°F) a 29°C (85°F). Alternativamente, la figura 5B, los gases de pirólisis pueden procesarse a través de múltiples torres de condensación que funcionan a diferentes temperaturas para que los aceites puedan condensarse bajando lentamente la temperatura. De esta manera, se forman compuestos de mayor peso molecular y los líquidos condensados se pueden separar por sus puntos de ebullición en compuestos de mayor valor. Los aceites condensados pueden tratarse adicionalmente para eliminar el polvo de carbono, cenizas inorgánicas, hidrocarburos de bajo punto de ebullición y agua condensada, si existe.

La figura 5A ilustra un sistema ejemplar para procesar los gases 501a del proceso 224 de pirólisis que incluye enfriamiento rápido de los aceites sublimados para separar los aceites 501b de los gases 501c no condensables. Cuando se emplea un condensador enfriado por agua para condensar los aceites de pirol, los aceites 501b condensados se pueden usar para depurar los gases del procesador para eliminar el polvo de TDCB arrastrado de los gases no condensables, evitando así la acumulación de polvo de carbono en los procesos posteriores. Por ejemplo, un condensador 502 vertical que consiste en un intercambiador de calor de carcasa y tubo puede usarse para enfriar el gas condensable con agua de enfriamiento o agua fría. Los gases entrantes se pueden enfriar a una temperatura entre 66°C (150°F) y 93°C (200°F) o menos para separar los aceites de pirol. Los aceites se acumulan en el fondo del condensador y luego se filtran 504 para eliminar el polvo de los aceites del producto. Una parte de los aceites 501b condensados puede recircularse de regreso al frente del condensador para mejorar la velocidad del líquido en la superficie del intercambiador de calor y para eliminar el TDCB de las superficies del intercambiador. El uso de un condensador vertical ayuda a mantener toda la circunferencia de los tubos limpia de polvo de carbón acumulado. Se pueden usar uno o más condensadores 502 verticales para condensar los aceites de pirol. Se pueden usar uno o más pulverizadores 504 para distribuir los aceites 501b recirculados a la corriente de gas. Los pulverizadores introducen los aceites 501b en el interior del condensador para hacer contacto con la corriente de gas. Los aceites recirculados capturan partículas de la corriente de gas, enfrían la corriente de gas entrante y frotan la superficie interior del condensador para mantener la eficiencia de intercambio de calor del condensador. Los gases 501d no condensados pueden procesarse adicionalmente, como se describe a continuación. En la realización ejemplar de la figura 5A, los gases no condensados se filtran a través de eliminadores 506 de niebla y luego se transportan a una unidad de combustión. Un extractor 508 de escape de vapor, como se describe con respecto a la figura 2 puede usarse para mover los gases de escape a través del sistema.

La figura 5B ilustra un sistema ejemplar para procesar los gases del proceso de pirólisis que incluye múltiples torres de condensación que funcionan a diferentes temperaturas para condensar lentamente los aceites sublimados y separar los aceites por pesos moleculares. En una realización, los aceites se pueden condensar en torres empacadas múltiples que funcionan a temperaturas reducidas gradualmente. La condensación bajo un gradiente de temperatura suave, en el que los gases se enfrían de aproximadamente 316°C (600°F) a 121°C (250°F) durante aproximadamente un período de 5 a 12 segundos, fomenta la formación de compuestos orgánicos más grandes, C8 a C20 y superior, y una reducción correspondiente en la formación de compuestos orgánicos C4 a C7 más pequeños. De esta manera, se puede controlar el peso molecular del aceite condensado y las propiedades físicas del aceite del

producto, mientras que una condensación más rápida o “instantánea” de los aceites produce un aceite del producto con una mayor proporción de compuestos de menor peso molecular y una mayor volatilidad.

Haciendo referencia a la figura. 5B, los gases de pirólisis ingresan a la columna 1 desde el sistema 224 de escape a una temperatura de aproximadamente 316°C (600°F) a 427°C (800°F). Los gases proceden a través de un material 520 de empaque estructurado diseñado para capturar pequeñas cantidades de polvo de TDCB arrastrado. Los gases continúan a través de la siguiente sección de la Columna 1, que contiene empaquetamiento de lámina o empaquetadura suelta para proporcionar una superficie de condensación, donde se condensan los aceites de mayor peso molecular. Los aceites condensados caen por gravedad en un tanque 524 de captura donde se calientan a aproximadamente 260°C (500°F) a 288°C (550°F) y se bombean a través de los pulverizadores 526 para eliminar cualquier acumulación de polvo de carbono. Los aceites condensados también se bombean a la parte superior de la columna 1 a través de una boquilla 528 de pulverización. El aceite recirculado a la parte superior de la columna se usa como medio de calentamiento para mantener la columna a la temperatura de condensación deseada. La columna 1 funciona a una temperatura nominal de aproximadamente 163°C (325°F) a 216°C (420°F).

vapores no condensados continúan a la columna 2, que funciona de manera similar a la columna 1, pero a una temperatura de funcionamiento de aproximadamente 135°C (275°F) a 191°C (375°F). Los aceites condensados se capturan en un tanque 530 de retención, que sirve como depósito para bombear aceites condensados a través de una boquilla 532 de pulverización en la parte superior de la columna. Los pulverizadores 534 hacen circular los aceites condensados para eliminar cualquier acumulación de polvo de carbono dentro del material 520 de embalaje estructurado, como se describió anteriormente. En una realización, las torres de condensación consisten en secciones de tubería sin revestimiento provistas de materiales de embalaje para proporcionar el filtro o las superficies de condensación. Los materiales de embalaje pueden ser hojas de embalaje o sueltas.

Los gases de pirólisis con puntos de ebullición inferiores a aproximadamente 149°C (300°F) a 177°C (350°F) continúan hasta el fondo de la columna 3. Esta columna, opera a aproximadamente 79°C (175°F) a 163°C (325°F), se llena con embalaje 536 de lámina o embalaje suelto para promover la condensación. La columna 3 también está equipada con una boquilla 538 de pulverización en la parte superior de la columna. El aceite circulante sirve para mantener la temperatura de funcionamiento de la columna. Los aceites condensados se capturan en un depósito 540. Los gases que salen de la columna 3 se procesan a través de un intercambiador 542 de calor refrigerado por agua donde los vapores se enfrían a aproximadamente 16°C (60°F) a 29°C (85°F) para condensar hidrocarburos livianos restantes y agua. El condensado se recoge en el depósito 544. La corriente de gas restante, que consiste en pequeñas gotas de aceite arrastradas más gases no condensables como metano, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y vapor de agua, se procesa a través de un filtro 546 coalescente para eliminar las gotitas aceite antes de entrar en un ventilador 548 de escape. Los gases no condensables representan un gas combustible para usar en un generador de motor para la producción de energía eléctrica y sale del sistema a aproximadamente 16°C (60°F) a 29°C (85°F)

Una realización usa un filtro de cerámica para eliminar el TDCB bien a partir de los gases de pirólisis antes que se procesen los gases. Las superficies del filtro se mantienen a la misma temperatura o más alta que la temperatura de funcionamiento del procesador de pirólisis para evitar la condensación de los aceites de pirol en las superficies del filtro.

Los gases restantes después del condensador, pueden consistir principalmente de hidrógeno, metano, etano, dióxido de carbono y monóxido de carbono. En la realización ejemplar, los gases no condensables se eliminan continuamente de la unidad de procesamiento térmico junto con el gas condensable. El gas no condensable se separa de los aceites condensables como se describió anteriormente. Los gases no condensables, que constituyen del 8 al 30% del peso de la materia prima de los neumáticos entrantes, pueden ser transportados por el ventilador de escape a una unidad de combustión, o utilizarse como un gas combustible sintético en generadores de gas para producir electricidad. Por ejemplo, los gases no condensables pueden constituir un gas combustible, que puede quemarse en un generador de motor alternativo para generar electricidad. En cualquier caso, hay efectos adversos mínimos en el medio ambiente.

Es importante señalar que el Sistema y Métodos de Pirólisis descritos incorporan numerosas características novedosas que, individualmente y en combinación, lo distinguen de la técnica anterior de post procesamiento de material de pirólisis y pirólisis de neumáticos. Como tal, puede caracterizarse de varias maneras usando una o más de tales características. Aunque las realizaciones de esta invención se han descrito completamente con referencia a los dibujos adjuntos, debe observarse que diversos cambios y modificaciones serán evidentes para los expertos en la materia. Se debe entender que tales cambios y modificaciones están incluidos dentro del alcance de las realizaciones de esta invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con lo anterior, la descripción no pretende limitar la aplicación de las realizaciones descritas a la construcción y disposición de los componentes como se establece en la descripción detallada y los dibujos ilustrados. Además, debe entenderse que la terminología empleada en este documento tiene fines descriptivos y no debe considerarse como limitante.

Aunque se proporcionan ejemplos en este documento con respecto a los sistemas de pirólisis de fragmentos de neumáticos libres de acero y procesos, la invención descrita en el presente documento puede ser aplicable para el uso con otros tipos de materiales de alimentación carbonosos, tales como plásticos y madera. Además, aunque las realizaciones de la invención pueden describirse e ilustrarse en el presente documento en realizaciones específicas o

proporcionarse en combinación, debe entenderse que las realizaciones no son tan limitadas, siempre que entren dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de pirólisis de una materia prima carbonosa, que comprende:
 introducir (12a) una materia prima carbonosa en un horno (1) cilíndrico de procesador (100) de pirólisis,
 que comprende un procesador de bandeja vertical;
- 5 calentar (2) la materia prima a una temperatura superior a 421°C (790°F);
 eliminar (12b) un material de carbono de una porción inferior del procesador de pirólisis; y
 retirar un gas (4) de pirólisis de una porción superior del procesador de pirólisis,
 y que se caracteriza por:
- 10 un árbol (9) impulsor en el eje central del horno (1) cilíndrico, las bandejas del procesador de bandeja están soportadas por el árbol de accionamiento y girado dentro del procesador por el árbol de accionamiento;
 y mediante
 un calentador (2) eléctrico colocado entre las bandejas y la pared interior del horno cilíndrico para proporcionar calor radiativo al interior del horno.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de introducción comprende introducir la materia prima en un procesador de bandeja giratoria vertical que tiene al menos dos bandejas (3) generalmente horizontales que giran alrededor de un eje longitudinal del procesador de bandeja giratoria vertical, además la etapa de calentamiento comprende la caída de materia prima por gravedad.
- 20 3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de introducción comprende además introducir en el procesador de bandeja giratoria vertical que incluye un brazo (6) nivelador para nivelar la materia prima durante la caída por gravedad, y un rastrillo (7) para mover la materia prima a través de una ranura (16) en una primera bandeja a una segunda bandeja verticalmente debajo de la primera bandeja.
- 25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de calentamiento comprende la utilización de calor radiativo de un elemento (2) de calentamiento dentro del procesador, y en el que la convección del gas de pirólisis ocurre a través de las bandejas generalmente horizontales desde un eje central del procesador de bandeja giratoria vertical hacia un borde circunferencial del procesador de pirólisis.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de introducción comprende introducir materia prima carbonosa sin acero a partir de fragmentos de neumáticos que tienen un tamaño de aproximadamente 19 x 19 x 9.5 mm (3/4 x 3/4 x 3/8 pulgadas).
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además desgasificar la materia prima antes de introducir la materia prima en el procesador de pirólisis, y desgasificar el material de carbono del procesador de pirólisis, en el que la materia prima desgasificada se transporta al procesador de pirólisis y el material de carbono desgasificado se transporta desde el procesador de pirólisis a través de un tornillo de enfriamiento que incluye un material de enfriamiento a través de un eje, tramo y cubierta del tornillo de enfriamiento.
- 35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el flujo (4) de gas se mantiene a través de los sólidos en las bandejas mediante un turboventilador (5) central accionado por un eje impulsor para las turbinas (8).
- 40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además crear la materia prima al mezclar carbono y óxidos metálicos inorgánicos junto con un material aglutinante de aceite de pirólisis derivado del caucho, en el que la etapa de calentamiento comprende calentar en una atmósfera gaseosa inerte que hace que el material aglutinante se descomponga, dejando un recubrimiento de un líquido hidrocarbonado sobre el adsorbente de óxido de metal inorgánico de carbono
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además procesar el material de carbono retirado de la parte inferior del procesador de pirólisis, el procesamiento comprende:
 reducir el tamaño del material de carbono para crear un producto de carbono reducido generalmente por debajo de 20 micrómetros;
- 45 clasificar el producto de carbono reducido por tamaño para eliminar partículas sobre un tamaño indeseable para proporcionar un producto de carbono generalmente uniforme;
 granular el producto de carbono generalmente uniforme mezclando el producto de carbono generalmente uniforme con un aglutinante, formar gránulos y secar los gránulos; y

cribar los gránulos para una distribución de tamaño deseada.

- 5 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la reducción de tamaño del material de carbono se realiza mediante un molino de reducción de tamaño, la clasificación se realiza con una serie de pantallas del tamaño de malla deseado, la granulación comprende granulación con un aglutinante de un producto de aceite derivado de la pirólisis, y el cribado produce una distribución de tamaños deseada de entre menos 1.4 mm (malla 14) y positivo 0.5 mm (malla 35).
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo un proceso continuo en oposición a un proceso por lotes.
- 10 12. Proceso continuo de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los neumáticos se trituran en línea con el proceso de pirólisis, donde los neumáticos se convierten térmicamente en negro de carbono combinado con polvos minerales, aceite y gases no condensables.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un sistema de transporte neumático de presión positiva para transportar los fragmentos de neumáticos a la parte superior del procesador de pirólisis.

15

FIG. 1

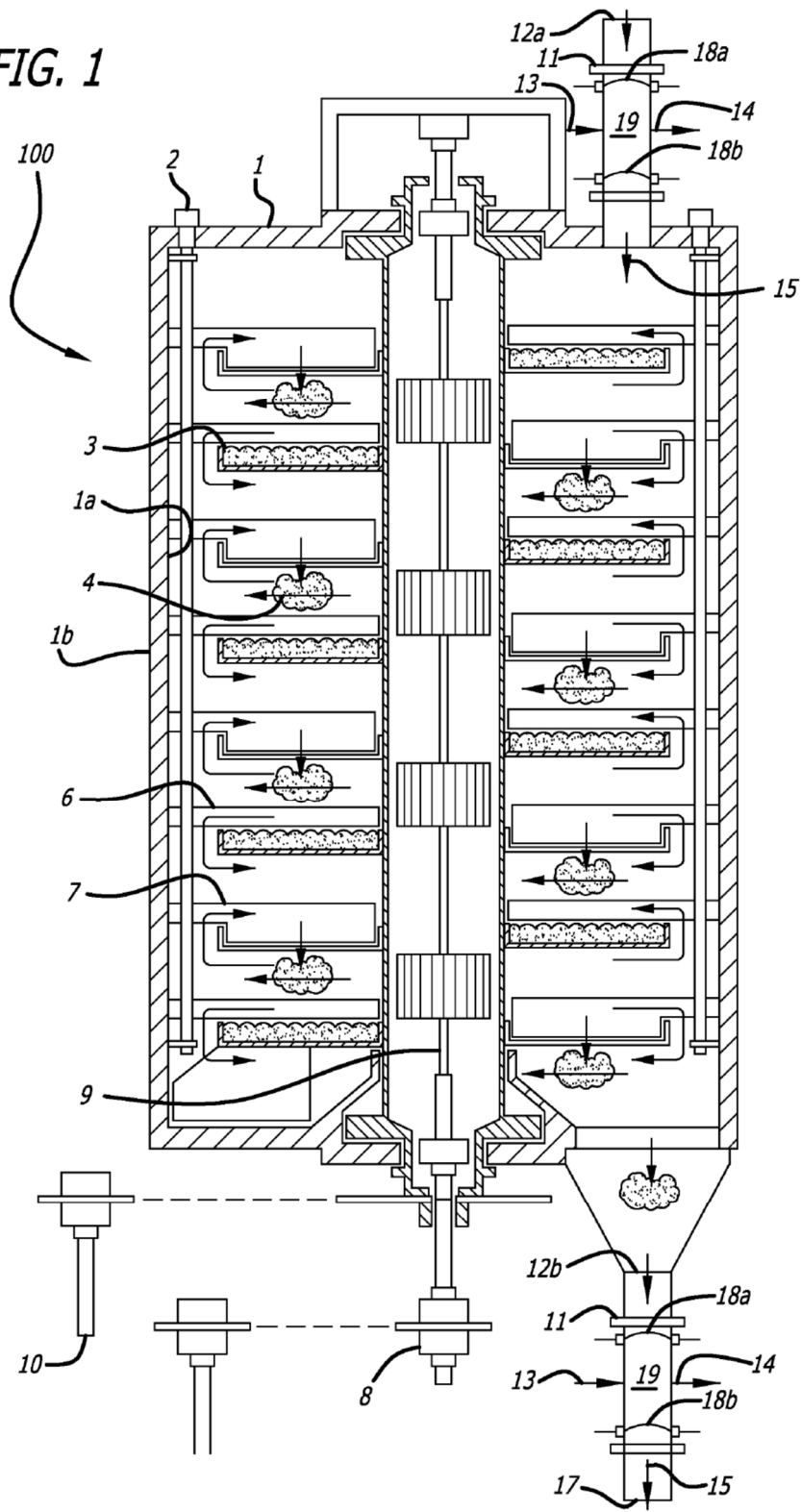


FIG. 1A

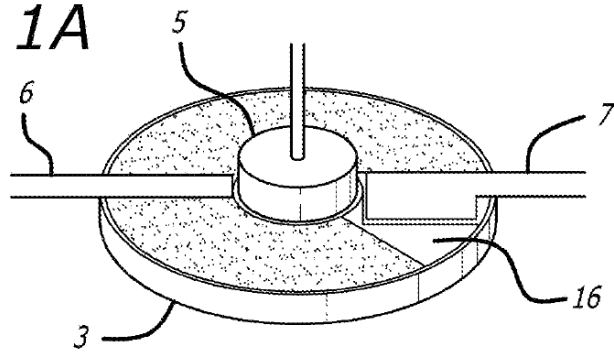
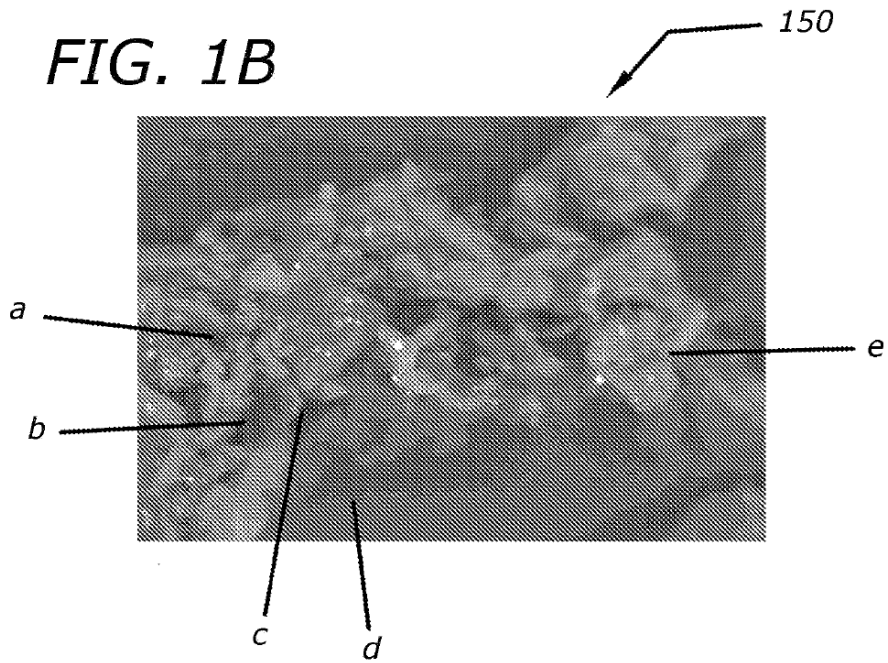


FIG. 1B



Punto	Peso, %					
	Zn	Si	S	Ti	Al	O
a	50	1.3	13		1	34
b	2.4	25	3.5		18	51
c	16		3.9			2
d	5.2	17	4.1	12	14	48
e	11	1.4	5.4			

FIG. 1C

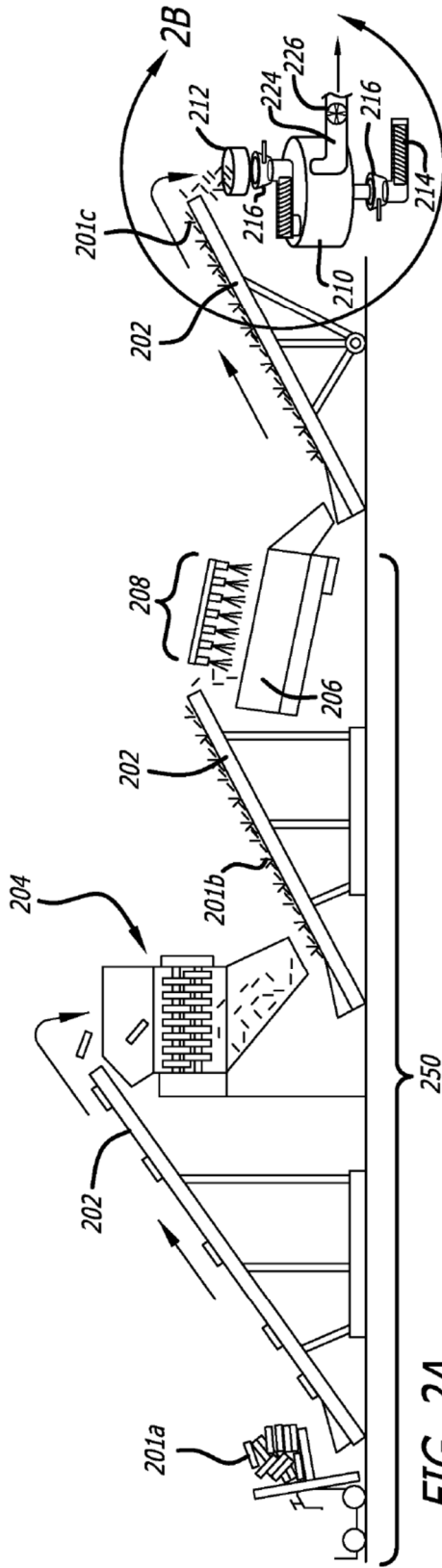


FIG. 2A

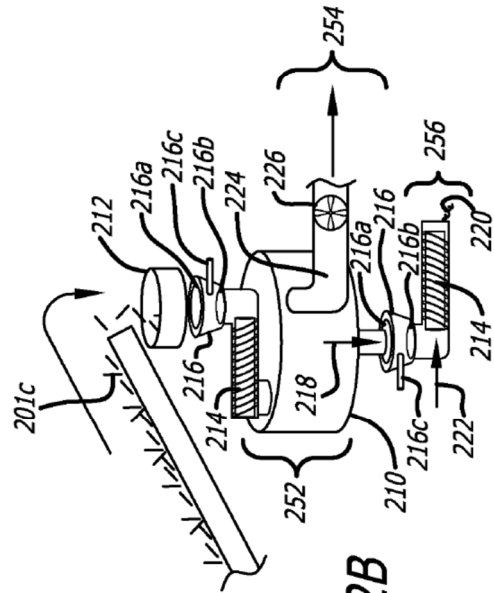


FIG. 2B

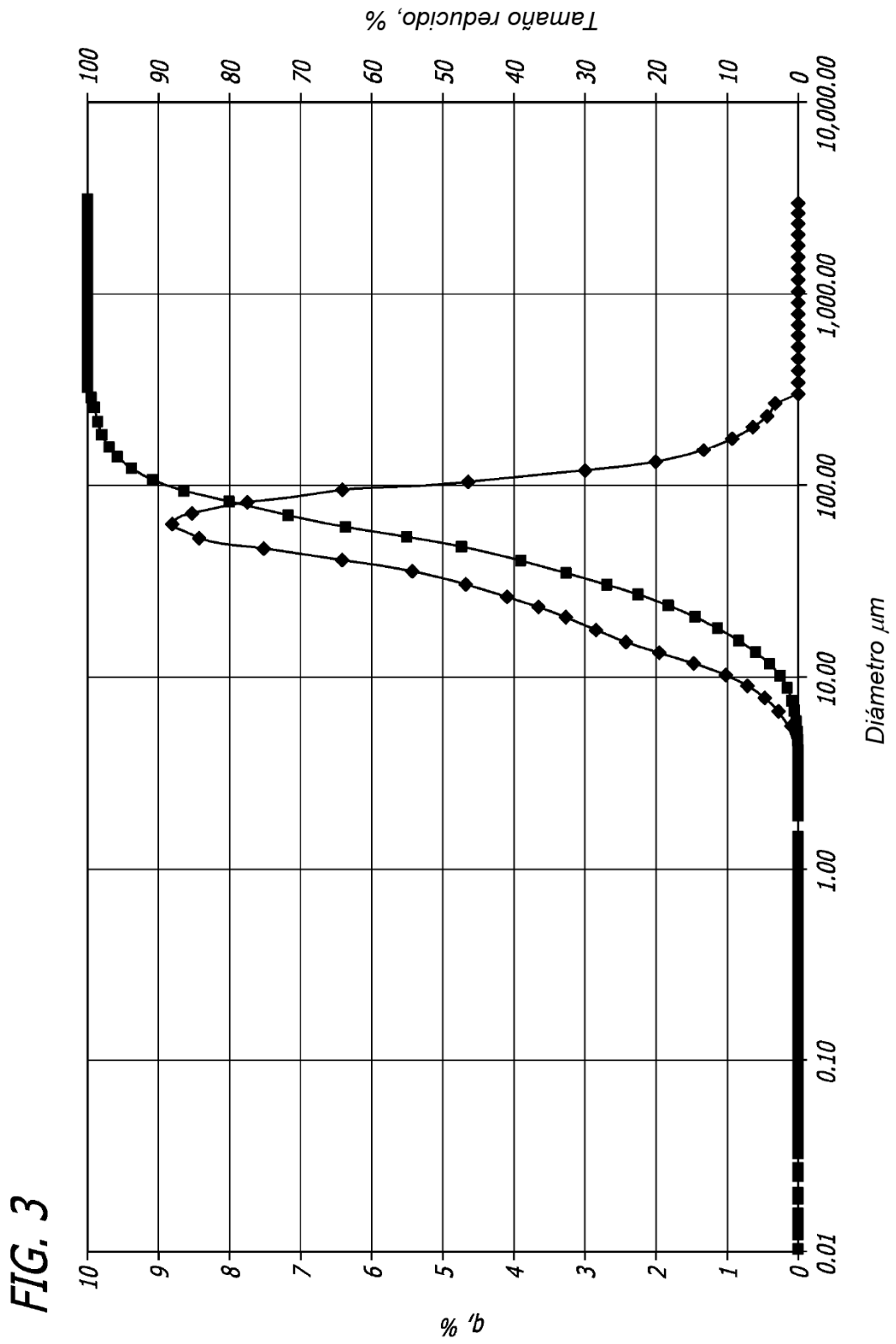


FIG. 4

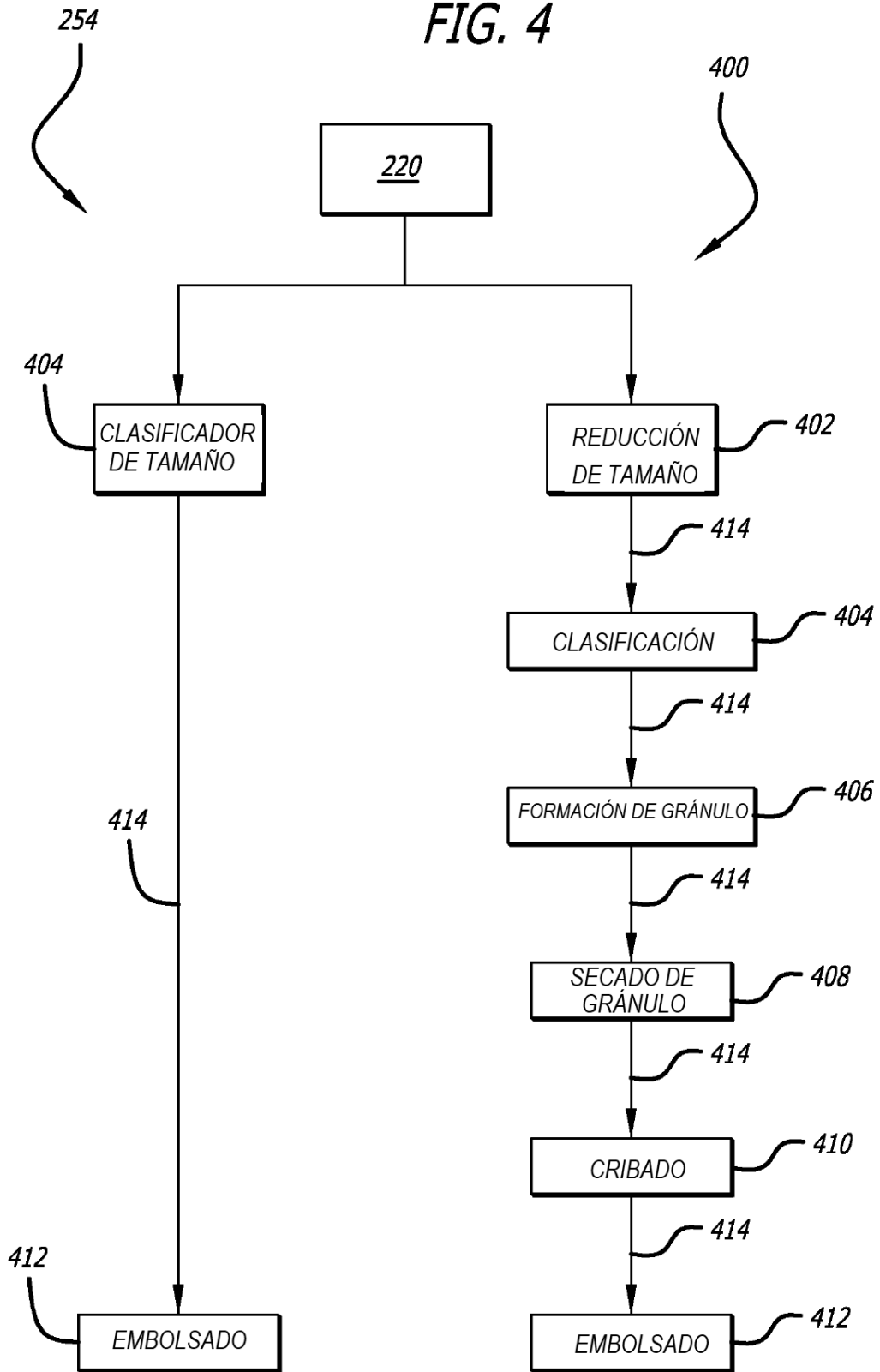


FIG. 5A

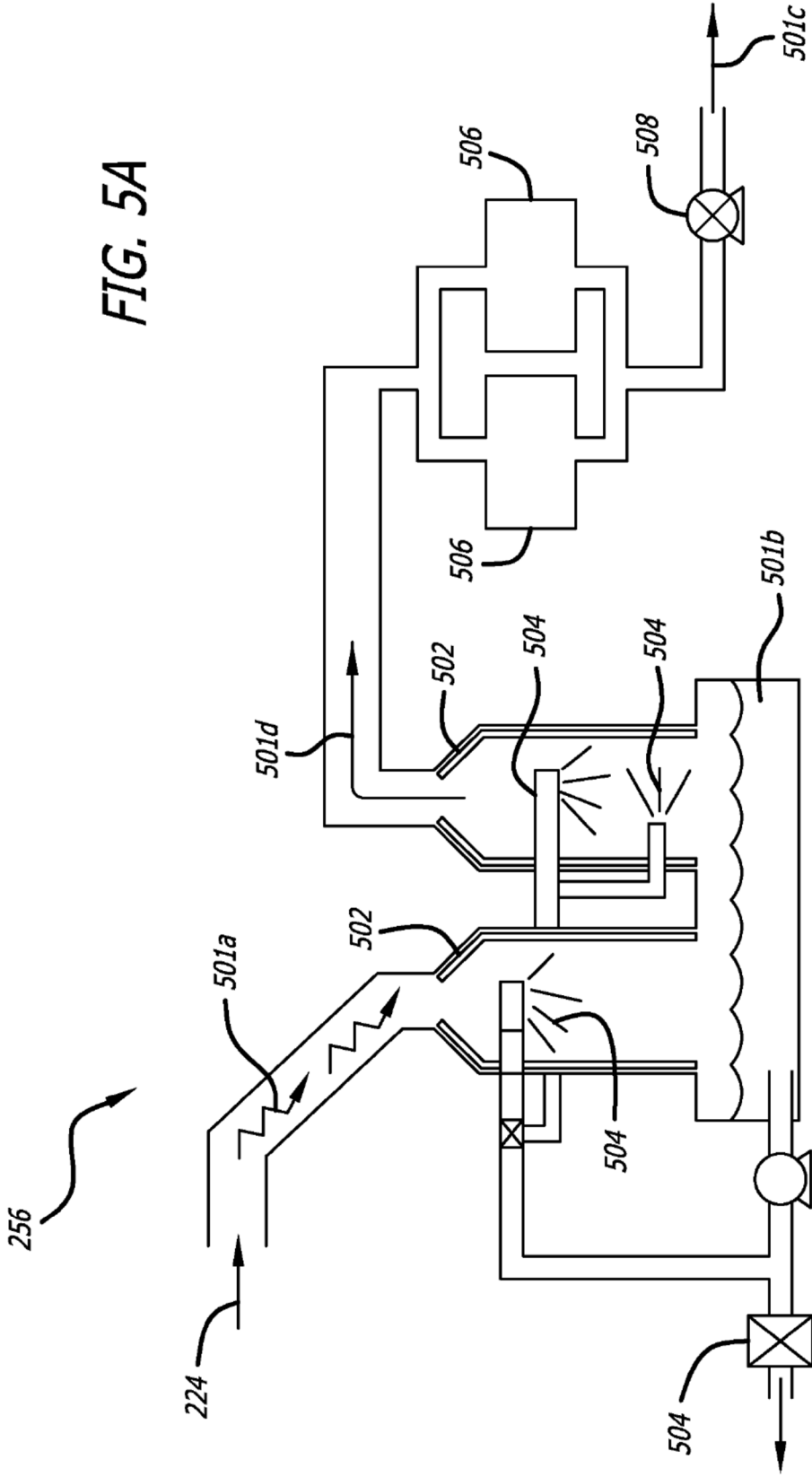


FIG. 5B

