



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 717 883 B1**

(51) Int. Cl.: **B01J 19/12** (2006.01)
C10B 53/00 (2006.01)
C10G 1/10 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 001184/2020

(22) Anmeldedatum: 18.09.2020

(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.03.2022

(24) Patent erteilt: 29.02.2024

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.02.2024

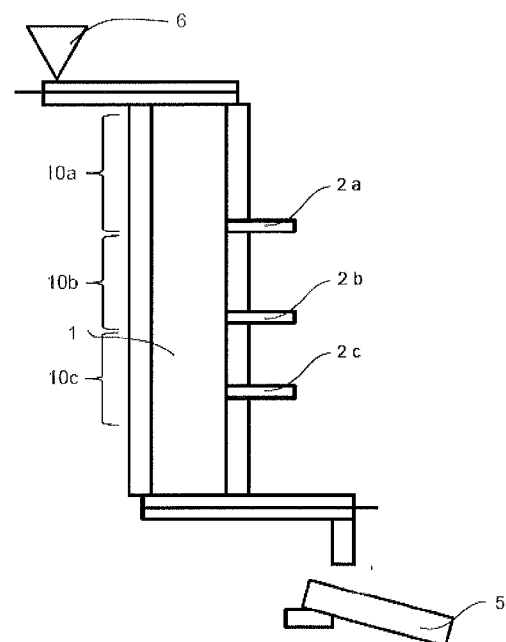
(73) Inhaber:
Microwave Solutions GmbH, Lörracherstrasse 50
4125 Riehen (CH)

(72) Erfinder:
Annelie Stapela, 4125 Riehen (CH)
Mathys Johannes Rossouw, 1001 Rayton Gauteng (ZA)

(74) Vertreter:
BRAUNPAT AG, Peter Merian-Strasse 28
4052 Basel (CH)

(54) **Pyrolyse von Reifenmaterial.**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Pyrolyseverfahren und einen Reaktor zur Rückgewinnung mindestens einer Komponente aus einem Reifenmaterial durch thermische Zersetzung. Das Reifenmaterial wird einer Pyrolysekammer (1) zugeführt, einer kontrollierten Atmosphäre ausgesetzt und durch Mikrowellenstrahlung auf eine Zersetzungstemperatur der mindestens einen Komponente in der Pyrolysekammer (1) erhitzt. Eine Mikrowellenstrahlung mit variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz wird angewandt, um die Temperatur in der Pyrolysekammer (1) über einen Temperaturbereich, der die Zersetzungstemperatur der mindestens einen Komponente einschliesst, nacheinander zu verändern.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Pyrolyseverfahren und einen Pyrolysereaktor zur Extraktion oder Rückgewinnung von Verbindungen aus Reifenmaterialien. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Pyrolyse oder Depolymerisation von Spezialreifen und unvulkanisiertem Reifen- oder Gummimaterial.

[0002] Die Reifeninnovation hat in letzter Zeit einen Boom erlebt. Die Reifenhersteller arbeiten unermüdlich daran, Fahrzeuge effizienter, sicherer und umweltfreundlicher zu machen. Diese neuen Innovationen, die eine Mischung aus Kautschuk, Kunststoffen, duroplastischen Polymeren, Elektroden, Biomasse wie Löwenzahn, Polyurethanen, Epoxid, Harzen und anderen umfassen können, erfordern eine fortschrittliche Recycling-/Depolymerisationstechnologie und -prozesse als Lösung, damit diese komplexe Materialzusammensetzung in diesen Reifen erfolgreich recycelt oder depolymerisiert werden kann, um hochwertige Rezyklate oder Bioprodukte für die Kreislaufwirtschaft zu erzeugen.

[0003] Zweitens benötigen die Reifenhersteller fortschrittliche Recyclingtechnologien für das Recycling und die Depolymerisation ihrer Altreifen nach der Produktion, wie beispielsweise unvulkanisierte Reifen und unvulkanisiertes Gummi (grüne Reifen) sowie Produktionsabfälle in verschiedenen Stadien vor der Vulkanisierung, da diese mit mechanischen Recyclingprozessen und herkömmlichen Pyrolyseverfahren nur schwer zu recyceln sind.

[0004] Reifen, Kunststoffe, Gummiprodukte und polymere Verbundstoffe stellen ein Reifenmaterial dar, das eine Quelle von Energie und Rohstoffen ist, die zur Erzeugung von Kreislaufwirtschaften verwendet werden können.

[0005] Bemühungen zum Recyceln von Reifen unter Verwendung von Mikrowellentechnologie wurden beispielsweise in US 5,507,927 beschrieben. Die Reifen werden als Reifenabfallstrom in eine Mikrowellenkammer geleitet und einer Reduktionsatmosphäre und Mikrowellenstrahlung ausgesetzt. Die Temperatur der Reifen wird überwacht, und die Leistungszufuhr zu den Mikrowellengeneratoren wird nach Bedarf angepasst, um eine optimale Temperatur zum Reduzieren des Reifenmaterials zu erreichen. Der Druck in der Kammer wird leicht über Atmosphärendruck gehalten, um den Abtransport der gasförmigen Produkte zu erleichtern. Ferner wird die Reduktionsatmosphäre angepasst, indem die Konzentration der reduzierenden Gase erhöht wird, wenn das Reifenmaterial zerfällt. Zur Reduzierung des Reifenmaterials werden zwölf Magnetrons verwendet, von denen jedes eine Leistung von 1,5 kW bei einer Wellenlänge von 2450 MHz hat.

[0006] Bemühungen zur Zersetzung von Kunststoffen, die selbst nicht durch Mikrowellen erhitzt werden können, wurden in US 5,084,140 beschrieben. Der Kunststoff wird mit kohlenstoffhaltigem Material, wie beispielsweise Altreifen, gemischt und einer Mikrowellenbestrahlung unterzogen, um den Kunststoff auf 400 °C bis 800 °C zu erhitzen und eine Pyrolyse des Kunststoffs zu bewirken.

[0007] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bisherigen Arbeiten den Einsatz von Einfrequenz-Mikrowellenstrahlung und Hochfrequenzsystemen zur Rückgewinnung bestimmter Verbindungen aus Reifenmaterialien zum Gegenstand hatten. Hochfrequente Mikrowellensysteme weisen jedoch eine geringe Eindringtiefe der Mikrowellenenergie in das zu behandelnde Material auf. Ferner wird die Mikrowellenenergie bei einer Frequenz von 2,45 GHz aus elektrischer Energie gewonnen, wobei der Wirkungsgrad bei 2,45 GHz nur etwa 50 % beträgt. Die Verwendung mehrerer kleiner Magnetrons in einem Pyrolysereaktor, die zur Temperatursteuerung ein- und ausgeschaltet werden, ist ineffizient und die Temperatursteuerung ist nicht sehr präzise. Insbesondere pyrolytische Öle, Kohlenwasserstoffe, Monomere und Chemikalien sind sehr temperaturempfindlich, was sich negativ auf die Ausbeute und Qualität der gewonnenen Verbindungen auswirkt.

[0008] Ziel der Erfindung ist es, einen Pyrolyseprozess und einen Pyrolysereaktor bereitzustellen, die die Ausbeute und Qualität der aus Reifenmaterialien gewonnenen Komponenten verbessern, die Verarbeitung grosser Mengen von Reifenmaterialien ermöglichen und die wirtschaftliche und kommerzielle Rentabilität der aus Reifenmaterialien gewonnenen Verbindungen verbessern.

[0009] Diese und andere Ziele, die sich aus der nachstehenden Beschreibung ergeben, werden durch ein Pyrolyseverfahren und einen Pyrolysereaktor zur Gewinnung mindestens einer Komponente aus einem Reifenmaterial durch thermische Zersetzung gemäss den beigefügten unabhängigen Ansprüchen erreicht. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0010] Gemäss der vorliegenden Erfindung wird das Reifenmaterial nach dem Pyrolyseverfahren behandelt, indem das Material in eine Pyrolysekammer eingebracht wird. In der Kammer wird das Reifenmaterial einer kontrollierten Atmosphäre ausgesetzt und auf eine Zersetzungstemperatur von mindestens einer Komponente des Reifenmaterials erhitzt. Die Erwärmung erfolgt durch Mikrowellenstrahlung mit variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz, um die Temperatur in der Pyrolysekammer über einen Temperaturbereich zu variieren, der die Zersetzungstemperatur der mindestens einen Komponente des Reifenmaterials einschliesst.

[0011] Der Pyrolysereaktor zur Rückgewinnung mindestens einer Komponente aus dem Reifenmaterial gemäss der vorliegenden Erfindung umfasst eine Pyrolysekammer zur Aufnahme des Reifenmaterials und mindestens eine Mikrowellenstrahlungsquelle als Wärmequelle zur Erwärmung des Reifenmaterials auf eine Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials. Ferner wird eine Steuerung bereitgestellt, die eine Mikrowellenstrahlungssteuerung zur Beaufschlagung des Reifenmaterials mit einer variablen Leistung der Mikrowellenstrahlung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz und eine Temperatursteuerung zur Steuerung einer sich sequentiell verändernden Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials umfasst.

[0012] Vorteilhaft ist, dass die Temperatur in der Pyrolysekammer 750 °C nicht übersteigt.

[0013] Die Mikrowellenstrahlung mit variabler Leistung wird durch die mindestens eine Mikrowellenstrahlung erzeugt, die vorzugsweise eine kontinuierlich veränderbare Leistung bereitstellt. Die Mikrowellenstrahlung bzw. die Temperatur in der Pyrolysekammer wird also nicht einfach in diskreten oder inkrementellen Schritten verändert, zum Beispiel durch Ein- und Ausschalten von Magnetrons, wie es aus dem Stand der Technik bekannt ist. Vorteilhafterweise umfasst die Mikrowellenstrahlung eine oder mehrere Strahlungsfrequenzen zwischen 300 MHz und 2,5 GHz. Die angewandte Mikrowellenstrahlung und die Kammertemperatur können über den Temperaturbereich des Pyrolyseverfahrens präzise eingestellt werden.

[0014] Im Allgemeinen liegen Mikrowellen im elektromagnetischen Spektrum zwischen Infrarot- und Radiofrequenzen. Die Wellenlängen von Mikrowellen liegen zwischen 1 mm und 1 m mit entsprechenden Frequenzen zwischen 300 GHz und 300 MHz. Die beiden am häufigsten verwendeten Frequenzen für Mikrowellen sind 915 MHz und 2,45 GHz. Mikrowellenenergie wird aus elektrischer Energie mit einem Umwandlungswirkungsgrad von z. B. etwa 85 % für 915 MHz, aber nur 50 % für 2,45 GHz gewonnen. Die meisten Haushaltsmikrowellenherde verwenden die Frequenz 2,45 GHz. Im Vergleich zu 2,45 GHz kann mit niederfrequenten Mikrowellen von 915 MHz eine wesentlich grössere Eindringtiefe erzielt werden, was ein wichtiger Parameter bei der Auslegung der Mikrowellenhohlraumgrösse, der Prozessvergrößerung und der Untersuchung des Mikrowellenabsorptionsvermögens von Materialien ist. Der Einsatz von niederfrequenten Mikrowellen steigert daher die Effizienz des Pyrolyseverfahrens.

[0015] Ferner ist die Verwendung mehrerer kleiner Magnetrons zur Erzeugung von Mikrowellenstrahlung, die zur Temperatursteuerung ein- und ausgeschaltet werden, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, weniger effizient als ein Mikrowellensystem mit variabler Leistung und niedriger Frequenz, wie es in dem erfindungsgemässen Pyrolyseverfahren verwendet wird. Die Strahlung eines niederfrequenten Mikrowellensystems mit variabler Leistung ermöglicht eine sehr gute Temperatursteuerung bei der Rückgewinnung der Komponenten aus dem Reifenmaterial. Die meisten pyrolytischen Öle, Kohlenwasserstoffe, Monomere und Chemikalien, einschliesslich Weichmacher, sind sehr temperaturempfindlich, so dass Ausbeute und Qualität in Ermangelung einer guten Temperatursteuerung beeinträchtigt werden.

[0016] Das erfindungsgemässe Verfahren dient der Rückgewinnung von Ölen, Kohlenwasserstoffen, Monomeren, chemischen Weichmachern, Siliciumdioxid und/oder einem Metall aus dem Reifenmaterial. Diese Komponenten werden aus dem Material extrahiert, indem in verschiedenen Zonen des Mikrowellenreaktors unterschiedliche Leistung zugeführt wird, wobei die Zonen unabhängig voneinander arbeiten. Die verwendete Mikrowellenstrahlung liegt im Bereich von 300 MHz bis etwa 2,5 GHz. Die eingesetzte Leistung kann entsprechend der Zersetzungstemperatur einer Komponente des Ziels gewählt werden. Die Leistung kann variabel zwischen verschiedenen Zersetzungstemperaturen für unterschiedliche Komponenten der Zielverwertung verändert werden. Ausserdem kann durch die Variation der Leistung der Mikrowellen die Geschwindigkeit der Temperaturänderung in der Pyrolysekammer eingestellt werden. So können die Bedingungen in der Kammer an die unterschiedlichen Zersetzungsreaktionen der verschiedenen Zielzurückgewinnungskomponenten angepasst werden.

[0017] Bei dem Reifenmaterial handelt es sich vorzugsweise um einen Rohstoff- oder Abfallstrom, der Kunststoffe, Gummierzeugnisse, Polymervverbundstoffe oder Reifen umfasst. Das Reifenmaterial ist insbesondere ein Rohstoff- oder Abfallmaterialstrom, der selbstdichtende Reifen, nicht-pneumatische Reifen, Reifen in Kombination mit Biomasse wie Moos, Löwenzahn usw., Reifen, die Kevlar und/oder Thermoplaste und/oder duroplastische Polymere enthalten, stromerzeugende Reifen mit Elektroden im Reifen, Reifen, die thermoelektrische und/oder piezoelektrische Materialien enthalten, dreidimensional bedruckte Reifen wie Reifen auf Biobasis, Reifen, die Formgedächtnislegierungen enthalten, unvulkanisierte Reifen, unvulkanisierter Kautschuk (bekannt als grüne Reifen) und/oder Produktionsabfallreifen in verschiedenen Stadien vor der Vulkanisierung umfasst.

[0018] Kunststoffe umfassen Ethylen(co)polymer, Propylen(co)polymer, Styrol(co)polymer, Butadien(co)polymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, (Meth)acryl(co)polymer oder eine Mischung davon. Gummiprodukte und Reifen umfassen natürliche und synthetische Kautschuke wie Styrol-Butadien-Kautschuk und Butylkautschuk. Diese Komponenten der Kunststoffe, Gummiprodukte und Reifen werden durch das Pyrolyseverfahren zurückgewonnen.

[0019] Vorteilhafterweise wird bei dem erfindungsgemässen Pyrolyseverfahren mindestens eine der Komponenten DL-Limonen, Isopren, Butadien, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Styrol, Phthalate, Metalle und/oder Siliciumdioxid zurückgewonnen.

[0020] In einer Variante des erfindungsgemässen Pyrolyseverfahrens wird das Reifenmaterial in der Pyrolysekammer auf etwa -4 °C zur Rückgewinnung von Butadien, auf etwa 35 °C zur Rückgewinnung von Isopren, auf etwa 80,1 °C zur Rückgewinnung von Benzol, auf 110,6 °C zur Rückgewinnung von Toluol, auf etwa 138,3 °C zur Rückgewinnung von p-Xylol, auf etwa 139,1 °C zur Rückgewinnung von m-Xylol, auf etwa 144,4 °C zur Rückgewinnung von o-Xylol, auf etwa 145,2 °C zur Rückgewinnung von Styrol, auf etwa 178 °C zur Rückgewinnung von DL-Limonen und/oder auf 300 °C-410 °C zur Rückgewinnung von Phthalaten temperiert. Wenn die Temperaturen um diese Werte herum liegen, bedeutet dies, dass die Temperatur geringfügig von diesem Wert abweichen kann, jedoch nicht so stark, dass der Zurückgewinnungsprozess der jeweiligen Komponente beeinträchtigt wird.

[0021] Pyrolytische Öle sind komplexe Mischungen verschiedener chemischer Komponenten mit einem breiten Spektrum an Molekulargewichten und Siedepunkten. Es wurde festgestellt, dass Kondensationsfraktionen, die durch fraktionierte Kondensation von pyrolytischen Ölen, die zwischen -4 °C und 600 °C siedend, erhalten werden, kommerziell wertvolle Chemikalien enthalten.

[0022] Gemäss einem Aspekt des Pyrolyseverfahrens der vorliegenden Erfindung wird ein pyrolytisches Öl einer fraktionierten Kondensation bei Temperaturen im Bereich von -4 °C bis 600 °C unterzogen, um mindestens eine Komponente davon zurückzugewinnen. Vorzugsweise wird eine aus dem pyrolytischen Öl zurückgewonnene Komponente aus der Gruppe ausgewählt, die aus Paraffinen, Naphthenen, Olefinen und Aromaten besteht.

[0023] Der fraktionierte Kondensationsprozess umfasst vorzugsweise die Schritte einer schnellen Extraktion der flüchtigen Stoffe, um die Verweilzeit der flüchtigen Stoffe in der Pyrolysekammer zu verringern. Anschliessend werden die flüchtigen Gase zu verschiedenen fraktionierten Ölkomponten kondensiert. Optional werden die fraktionierten Komponenten einer weiteren fraktionierten Kondensation unterzogen, um mindestens eine kommerziell wertvolle Chemikalie zu isolieren, die aus der Gruppe der Paraffine, Naphthene, Olefine und Aromaten ausgewählt wird.

[0024] Besonders interessante Komponenten, die in den vorstehenden Kondensationsfraktionen identifiziert wurden, sind, wie bereits erwähnt, Butadien, das bei -4 °C zurückgewonnen wurde, Isopren, das bei 35 °C zurückgewonnen wurde, Benzol, das bei 80,1 °C zurückgewonnen wurde, Toluol, das bei 110,6 °C zurückgewonnen wurde, p-Xylol, das bei 138,3 °C zurückgewonnen wurde, m-Xylol, das bei 139,1 °C zurückgewonnen wurde, o-Xylol, das bei 144,4 °C zurückgewonnen wurde, Styrol, das bei 145,2 °C zurückgewonnen wurde, DL-Limonen, das bei 178 °C zurückgewonnen wurde, Phthalate, die zwischen 300 °C und 410 °C zurückgewonnen wurden, Metalle und Siliciumdioxid.

[0025] Diese Komponenten können als Lösungsmittel und petrochemisches Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedener Polymere verwendet werden, was die Kreislaufwirtschaft der Ressourcen ermöglicht. Beispielsweise wird Styrol hauptsächlich für die Herstellung von Kunststoffen, Gummi und Harzen verwendet. Xylol ist besonders nützlich für die Herstellung von Polyesterfasern; es wird auch als Lösungsmittel und Grundmaterial für die Herstellung von Benzoesäure und Isophthalsäure verwendet. Toluol wird auch zur Herstellung von Benzoesäure verwendet. DL-Limonen wird hauptsächlich als Aromastoff in der Chemie-, Lebensmittel- und Parfümindustrie verwendet.

[0026] Durch den Einsatz des Mikrowellenprozesses mit variabler Leistung unter kontrollierter Atmosphäre und die Durchführung der fraktionierten Kondensation der pyrolytischen Öle zur Rückgewinnung einer Fraktion, die im Bereich von etwa -4 °C bis etwa 600 °C siedet, ist es also möglich, die vorstehenden kommerziell wertvollen Chemikalien zurückzugewinnen.

[0027] Die kontrollierte Atmosphäre kann eine Unterdruckumgebung in der Pyrolysekammer sein. Zum Beispiel liegt der Druck in der Kammer bei oder unter 10 kPa.

[0028] Vorzugsweise kann die kontrollierte Atmosphäre als reaktive Atmosphäre realisiert werden, um die Komponente oder Produkte von Komponenten, die während der Zersetzung oder des Abbaus entstehen, zu modifizieren. Die kontrollierte Atmosphäre wird vorteilhafterweise durch mindestens ein reaktives Gas bestimmt, das Wasserstoff, Wasserdampf, Methan, Benzol oder eine Mischung reaktiver Gase, wie beispielsweise in Synthesegas enthalten, beinhalten kann. Vorteilhafterweise werden reaktive Gase, insbesondere Synthesegas, die während des Pyrolyseverfahrens gebildet werden, teilweise durch den Reaktor recycelt, um alternative Reaktionen zu fördern oder die Ausbeute an flüssigen oder gasförmigen Zielprodukten zu erhöhen.

[0029] Alternativ kann eine inerte Atmosphäre verwendet werden, um eine Oxidation während des Pyrolyseprozesses zu verhindern.

[0030] Die kontrollierte Atmosphäre in der Pyrolysekammer kann entsprechend einer Zielkomponente ausgewählt und angepasst werden, die durch das Pyrolyseverfahren zurückgewonnen werden soll.

[0031] Eine Ausführungsform eines Pyrolysereaktors gemäss der vorliegenden Erfindung umfasst mehrere Temperaturzonen, wobei jede Temperaturzone eine andere Temperatur für die Pyrolyse einer anderen Komponente des Reifenmaterials bereitstellt. So kann der Reaktor zum Beispiel bis zu 16 oder mehr verschiedene Temperaturzonen einschliessen, die unabhängig voneinander geregelt und frei kombiniert werden können.

[0032] Ferner können die Länge der Temperaturzonen und die Geschwindigkeit, mit der sich das Reifenmaterial durch die Temperaturzonen bewegt, so gewählt werden, dass sie auf den Pyrolyseprozess einer Komponente abgestimmt sind. Verschiedene Komponenten benötigen unterschiedliche Zeiträume für die Zersetzung oder den Abbau. Durch die Abstimmung von Zonenlänge und Fahrzeit kann die Effizienz des Pyrolyseverfahrens verbessert werden.

[0033] Die Steuerung des Pyrolysereaktors kann ein auf Analytik und Datenwissenschaft basierendes multivariates Steuerungssystem für Folgendes einschliessen: Rückkopplungssteuerung, Vorwärtssteuerung, gleichzeitige Steuerung, intelligente Prozesssteuerung und die Entwicklung eines Datensystems. Im Reaktor können mehrere Sensoren eingebaut werden, die Daten über Temperatur, Fahrgeschwindigkeit, Druck und andere Parameter bereitstellen, die für die Rückgewinnung bestimmter Komponenten relevant sind.

[0034] Im Folgenden wird ein Beispiel für ein Pyrolyseverfahren zur Rückgewinnung einer Komponente aus Reifenmaterial gemäss der vorliegenden Erfindung beschrieben. Als Beispiel für ein Reifenmaterial wird vulkanisierter Naturkautschuk pyrolysiert. Der vulkanisierte Naturkautschuk wurde in einem Prozess mit variabler Leistung und niederfrequenten

Mikrowellen unter folgenden Bedingungen pyrolysiert: Vakuum bei 10 kPa; 915 MHz im L-Band der Mikrowellenstrahlung; Pyrolysetemperatur von 350 °C-370 °C; schnelle Extraktion der flüchtigen Bestandteile; geringe Verweilzeit im Reaktor zur Vermeidung von Sekundärreaktionen. Die flüchtigen Bestandteile wurden mit einem fraktionierten Kondensationsprozess kondensiert und ergaben neben anderen Chemikalien mehr als 33 % DL-Limonen. DL-Limonen ist notorisch empfindlich gegenüber Temperaturabbau. Die DL-Limonenausbeute ist hoch im Vergleich zu bestehenden Verfahren, wie etwa offenbart in: Roy C., Darmstadt H., Benallal B., Amen-Chen C. „Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber. Fuel Process.“ Technol. 1997;50:87-103. doi: 10.1016/S0378-3820(96)01044-2 offenbart. Bei dieser Referenz betrug die Ausbeute an DL-Limonen 16,6 %.

[0035] Beispielhafte Ausführungsformen der Erfindung werden in den beigefügten Zeichnungen beschrieben, die die Grundsätze der Erfindung erläutern können, aber den Umfang der Erfindung nicht einschränken oder andere beispielhafte Ausführungsformen ausschliessen sollen. Die Zeichnungen veranschaulichen:

Fig. 1: eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemässen Pyrolysereaktors, und

Fig. 2: eine schematische Darstellung eines zweiten Aufbaus eines erfindungsgemässen Pyrolysereaktors.

[0036] Im Folgenden werden zwei beispielhafte Ausführungsformen eines erfindungsgemässen Pyrolysereaktors beschrieben, die geeignet sind, ein erfindungsgemässes Pyrolyseverfahren zur Rückgewinnung mindestens einer Komponente aus einem Reifenmaterial durch thermische Zersetzung durchzuführen. In beiden Ausführungsformen umfasst der Pyrolysereaktor für die thermische Zersetzung von Reifenmaterialien, insbesondere von pyrolytischen Ölen, Kohlenwasserstoffen, Monomeren und Chemikalien aus Rohstoffen und Abfallströmen wie Reifen, Kunststoffen, Gummiprodukten und Polymerverbundstoffen, eine Pyrolysekammer 1 zur Aufnahme des Reifenmaterials.

[0037] Die Ausführungsformen des Pyrolysereaktors umfassen ferner mindestens eine Mikrowellenstrahlungsquelle als Wärmequelle zum Erhitzen des Reifenmaterials auf eine Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials. Es wird eine Steuerung bereitgestellt, die eine Mikrowellenstrahlungssteuerung zur Beaufschlagung des Reifenmaterials mit Mikrowellenstrahlung variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz und eine Temperatursteuerung zur Steuerung einer sequentiell variierenden Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials umfasst.

[0038] Die beiden beispielhaften Ausführungsformen unterscheiden sich hauptsächlich in der Gestaltung der Pyrolysekammer, während andere Merkmale des Reaktors und der Verfahrensschritte identisch sind. Daher sind Strukturmerkmale des Reaktors und Erläuterungen von Verfahrensschritten, die für beide Ausführungsformen geeignet sind, als austauschbar zwischen den beiden Ausführungsformen anzusehen.

[0039] Für beide Ausführungsformen ist es beispielsweise vorteilhaft, dass der Temperaturbereich des Pyrolyseverfahrens zwischen -20 °C und 750 °C, insbesondere zwischen -4 °C und 600 °C, liegt und vorzugsweise 750 °C nicht überschreitet. Die Mikrowellenstrahlung wird vorteilhafterweise aus einem VHF-Band, S-Band, UHF-Band und/oder L-Band des Mikrowellenspektrums ausgewählt. Die Ausführungsformen sind geeignet, ein pyrolytisches Öl zu pyrolysieren und es einer fraktionierten Kondensation in einem Temperaturbereich zwischen -4 °C und 600 °C zu unterziehen. Die Pyrolysekammer kann eine kontrollierte Atmosphäre in Form einer Unterdruckumgebung umfassen, insbesondere einen Druck unter 10 kPa, oder die kontrollierte Atmosphäre wird durch mindestens ein reaktives Gas definiert, insbesondere ein Gas, das ausgewählt ist aus Wasserstoff, Dampf, Methan, Benzol oder einer Mischung davon. Die beispielhafte Ausführungsform ermöglicht die Extraktion flüchtiger Gase aus der Pyrolysekammer und das Kondensieren der Gase zu verschiedenen Ölfractionen. In gleicher Art und Weise gelten andere Merkmale und Schritte für beide Ausführungsformen.

[0040] Fig. 1 zeigt eine beispielhafte Ausführungsform des Pyrolysereaktors in Form einer Durchlaufretorte mit länglicher Bauweise. Sie kann zum Beispiel ein Förderband umfassen, um Reifenmaterial in die Pyrolysekammer 1 zu befördern und das Material und seine zersetzten Komponenten durch die Pyrolysekammer 1 zu transportieren.

[0041] So können zum Beispiel Komplettreifen, Kunststoffe, Gummiprodukte und Polymerverbundwerkstoffe intermittierend von einem ersten Ende der Kammer in die Pyrolysekammer 1 eingeleitet werden. Am ersten Ende kann ein Luftschleusensystem mit einer Vorrichtung zum Ausblasen von Sauerstoff vorgesehen werden.

[0042] Die Pyrolysegase werden in Abständen entlang der Länge der Pyrolysekammer 1 abgezogen, wobei an Stellen mit steigender Produkttemperatur aufeinander folgende Austrittsöffnungen 2 bereitgestellt werden und verschiedene Gase oder Verbindungen gesammelt werden können. In der Variante von Fig. 1 werden die Gase aus den Austrittsöffnungen 2a, 2b und 2c an drei Positionen an der Seite der Kammer gesammelt, die drei verschiedenen Komponenten der Rückgewinnung entsprechen. Feste Produkte können durch ein System 5 am Ende der Pyrolysekammer 1 ausgetragen und mit einem geeigneten Verfahren, wie beispielsweise einem Vibrationssieb 5 oder dergleichen, abgeschieden werden.

[0043] Zur Steuerung des erfindungsgemässen Pyrolyseprozesses wird eine Prozesssteuerungseinheit, wie beispielsweise eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS), eingesetzt. Die Steuereinheit umfasst eine Steuerung der Mikrowellenstrahlung zur Beaufschlagung des Reifenmaterials mit Mikrowellenstrahlung variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz und eine Temperatursteuerung, die eine sequentiell variierende Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials steuert. Ausserdem kann die Steuerung die Temperatur in verschiedenen aufeinanderfolgenden Wär-

mezonen 10 entlang der Pyrolysekammer 1 regeln. Vorzugsweise wird die sequentielle Pyrolyse mit steigender Zersetzungstemperatur durchgeführt.

[0044] In dem in Fig. 1 gezeigten beispielhaften Pyrolysereaktor wird Reifenmaterial über ein Förderband in ein erstes Ende der Pyrolysekammer 1 eingeführt und über die Länge der Pyrolysekammer 1 transportiert. Im Zuge der sequentiell ansteigenden Zersetzungstemperatur wird die Pyrolysekammer bzw. das Reifenmaterial zunächst durch eine niederfrequente Mikrowellenstrahlung mit variabler Leistung auf eine erste Zersetzungstemperatur einer ersten Komponente des Reifenmaterials innerhalb einer ersten Heizzone erhitzt. Die ersten Produkte können durch eine erste Austrittsöffnung 2a abgeführt werden. In dem in Fig. 1 gezeigten Beispiel mit drei Heizzonen beträgt die Temperatur in der ersten Heizzone 10a zum Beispiel etwa 35 °C zur Rückgewinnung von Isopren, die Temperatur in der zweiten Heizzone 10b zum Beispiel etwa 110,6 °C zur Rückgewinnung von Toluol und die Temperatur in der dritten Heizzone 10c zum Beispiel etwa 145,2 °C zur Rückgewinnung von Styrol.

[0045] Die Pyrolysekammer 1 kann als kontinuierlicher Reaktor gestaltet werden, wobei die aufeinander folgenden Heizzonen ineinander übergehen können.

[0046] An einem zweiten Ende der Pyrolysekammer 1 können weitere Zurückgewinnungskomponenten oder Ausgangsmaterialreste durch das Luftschleusensystem 5 abgeführt werden.

[0047] Fig. 2 zeigt einen Reaktor in Form einer Durchlaufretorte mit länglichem Aufbau. Da die Mikrowellenenergie die Masse des Reifenmaterials direkt erwärmt, ist es möglich, Zonen mit verschiedenen Komponenten der Rückgewinnung zu erhalten, die jeweils eine unterschiedliche Temperatur aufweisen und sich in unmittelbarer Nähe entlang der Länge des Reaktors befinden. Das bedeutet, dass der Reaktor praktisch in mehrere aufeinanderfolgende Heizzonen für das Abfallmaterial unterteilt ist. Für die in Fig. 2 dargestellte Ausführungsform des Reaktors sind aufeinanderfolgende Heizzonen 10a bis 10e angegeben.

[0048] Die Pyrolysegase werden in Abständen entlang der Länge der Pyrolysekammer 1 abgezogen, wobei die aufeinanderfolgenden Gasaustrittsöffnungen 2 an Stellen mit steigender Zersetzungstemperatur der Komponenten bereitgestellt werden und die gesammelten Gase, die den verschiedenen Komponenten des Reifenmaterials entsprechen, unterschiedlich sind.

[0049] In der Ausführungsform von Fig. 1 werden die Abgase aus den Austrittsöffnungen 2a, 2b und 2c an drei Positionen an der Seite der Kammer gesammelt, die drei verschiedenen Temperaturen der Komponenten entsprechen. In der Variante von Fig. 2 werden die Abgase aus fünf Austrittsöffnungen 2a, 2b, 2c, 2d und 2e gesammelt, so dass mehrere Austrittsöffnungen über die Länge der Kammer 1 bereitgestellt werden. Dies ermöglicht die physikalische Trennung der verschiedenen flüchtigen Produkte durch einzelne Kondensatorsysteme 11a bis 11e, die mit den Austrittsöffnungen verbunden sind. Feste Produkte werden durch ein zweites Schleusensystem 12 oder mit einer Förderschnecke an einem zweiten Ende der Pyrolysekammer 1 ausgetragen.

[0050] Die SPS überwacht auch die Temperatur des Materials, des Reaktionsbehälters und der flüchtigen Stoffe, die den Reaktor an den Austrittsöffnungen 2 und an den verschiedenen Zersetzungshitzezonen 10 entlang der Länge des Reaktors verlassen. Die Online- und Offline-Analyse der Pyrolyseprodukte kann auch verwendet werden, um Eingaben an die Steuereinheit bereitzustellen. Basierend auf den gesammelten Daten steuert die Prozesssteuereinheit die den Hitzezonen zugeführte Mikrowellenleistung sowie die Verweil- und Transportzeit des Materials im Reaktor. Durch Variation der Mikrowellenleistung in den verschiedenen Heizzonen des Reaktors wird das Material auf vordefinierte Temperaturen erhitzt, die den Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Materialkomponenten entsprechen, damit sich diese Komponenten in jeder Heizzone zersetzen und die bei der Zersetzung dieser Komponente entstehenden flüchtigen Stoffe in einem speziellen Kondensator und Auffangbehälter gesammelt werden können. In nachfolgenden Heizzonen werden die verbleibenden Materialkomponenten beispielsweise auf sukzessive höhere Zersetzungstemperaturen erhitzt, wobei jedes Mal die mit den verschiedenen Materialkomponenten verbundenen flüchtigen Komponenten extrahiert und in separaten Kondensatorsystemen 11 gesammelt werden. Durch diese sequentielle Zersetzung der unterschiedlichen Materialkomponenten können die verschiedenen erzeugten Komponenten getrennt gesammelt werden.

[0051] Nach Passieren der Austrittsöffnungen 2a-2e gelangen die jeweiligen flüchtigen Produkte in die mit den Austrittsöffnungen verbundenen Kondensatorsysteme 11a-11e. In einer Ausführungsform umfasst ein solches Kondensatorsystem einen ersten Kondensator 13, der mit einem ersten Sammelbehälter 14 verbunden ist. Eine Vakuumpumpe 15 ist mit dem ersten Kondensator 13 und dem ersten Sammelbehälter 14 verbunden, um, wie vorstehend erwähnt, eine kontrollierte Atmosphäre bereitzustellen. So können der erste Kondensator 13 und der erste Sammelbehälter 14 einen Niederdruckkondensator und einen Sammelabschnitt bilden. Dieser Abschnitt ist mit einem Umgebungs- oder Hochdruckabschnitt verbunden, der einen zweiten Kondensator 16 umfasst, der mit einem zweiten Sammelbehälter 17 verbunden ist. Weitere Komponenten des flüchtigen Produkts werden im zweiten Kondensator 16 kondensiert und im zweiten Auffangbehälter 17 gesammelt. Ein dritter Sammelbehälter 18 fängt die nicht kondensierbaren Gase auf, die aus der Pyrolysekammer 1 austreten.

[0052] Obwohl in Fig. 2 nicht mit einzelnen Bezugszeichen versehen, umfasst jede der Heizzonen 10a-10e, die mit den Kondensatorsystemen 11a-11e verbunden sind, einen ersten Sammelbehälter 14, einen zweiten Sammelbehälter 17 und einen dritten Sammelbehälter 16, die zusammen verschiedene Speichersysteme für die verschiedenen Komponenten

bereitstellen, die die Pyrolysekammer 1 an den Austrittsöffnungen 2a-2b verlassen. Die zurückgewonnenen Komponenten können aus den Behältern extrahiert und weiterverwendet oder entsprechend entsorgt werden.

[0053] Obwohl die Heizzonen 10a-10e zur Veranschaulichung durch gestrichelte Linien getrennt sind, kann die Pyrolysekammer 1 als kontinuierlicher Reaktor ausgelegt werden und die nachfolgenden Heizzonen gehen ineinander über. Jede der Heizzonen verfügt über einen Heizanschluss, vorzugsweise einen Mikrowellenanschluss 6, um jede der Zonen auf die Zielzersetzungstemperatur zu erhitzen. Darüber hinaus kann jede Heizzone mit einem Temperatursensor 19, zum Beispiel einem Thermoelement, ausgestattet sein, um die Temperatur zu überwachen und Temperaturdaten für ein Prozesssteuersystem (nicht dargestellt) bereitzustellen.

[0054] Das erfindungsgemässe Pyrolyseverfahren und der erfindungsgemässe Pyrolysereaktor beruhen auf der Tatsache, dass jede der in einem Reifenmaterial enthaltenen Komponenten unterschiedliche Siedepunkte und Mikrowellenabsorptionseigenschaften aufweist. Die Anwendung von Mikrowellenstrahlung mit variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz, um die Temperatur in der Pyrolysekammer über einen Temperaturbereich zu variieren, der die Zersetzungstemperatur der zurückgewonnenen Komponente einschliesst, gewährleistet eine hohe Ausbeute der Rückgewinnung und eine hohe Qualität der zurückgewonnenen Komponenten.

Liste der Referenznummern

[0055]

1	Pyrolysekammer
2a, b, c	Austrittsöffnungen
3	Schlitz
5	Vibrationssieb
6	Zuführungsöffnung
7	Gummireifen
8	Mittlerer Abschnitt
10a, b, c	Hitzezonen
11a,b,c	Kondensatorsystem
12	zweites Luftschleusensystem
13	erster Kondensator
14	erstes Sammelgefäß
15	Vakuumpumpe
16	zweiter Kondensator
17	zweites Sammelgefäß
18	drittes Sammelgefäß
19	Temperatursensor

Patentansprüche

- Pyrolyseverfahren zur Rückgewinnung mindestens einer Komponente aus Reifenmaterial durch thermische Zersetzung, wobei das Reifenmaterial ein Ausgangsmaterial oder ein Abfallmaterial ist, das Kunststoffe, Kautschukprodukte, Polymerverbundstoffe und/oder Reifen umfasst, wobei das Reifenmaterial
 - zu einer Pyrolysekammer (1) geleitet wird, und
 - einer kontrollierten Atmosphäre ausgesetzt und auf eine Zersetzungstemperatur der mindestens einen Komponente in der Pyrolysekammer (1) aufgeheizt wird, durch Mikrowellenstrahlung, dadurch gekennzeichnet, dass
 - die mindestens eine aus dem Reifenmaterial zurückzugewinnende Komponente ein Öl, Kohlenwasserstoff, Monomer, chemischer Weichmacher, Siliciumdioxid und/oder Metall ist, und dass
 - eine Mikrowellenstrahlung mit variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz angewandt wird, um sequentiell eine Temperatur in der Pyrolysekammer (1) in einem Temperaturbereich zu verändern, der die Zersetzungstemperatur der mindestens einen aus dem Reifenmaterial zurückzugewinnenden Komponente einschliesst.
- Pyrolyseverfahren nach Anspruch 1, wobei der Temperaturbereich 750 °C nicht überschreitet.
- Pyrolyseverfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Temperaturbereich zwischen -20 °C und 750 °C, insbesondere zwischen -4 °C und 600 °C liegt.
- Pyrolyseverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine zurückgewonnene Komponente DL-Limonen, Isopren, Butadien, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Styrol, Phthalat, ein Metall und/oder Siliciumdioxid ist.
- Pyrolyseverfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das Reifenmaterial zur Rückgewinnung von Butadien auf etwa -4 °C, zur Rückgewinnung von Isopren auf etwa 35 °C, zur Rückgewinnung von Benzol auf etwa 80,1 °C, zur Rückgewinnung von Toluol auf 110,6 °C, zur Rückgewinnung von p-Xylol auf etwa 138,3 °C, zur Rückgewinnung von m-Xylol auf etwa 139,1 °C, zur Rückgewinnung von o-Xylol auf etwa 144,4 °C, zur Rückgewinnung von Styrol auf

etwa 145,2 °C, zur Rückgewinnung von DL-Limonen auf etwa 178 °C und/oder zur Rückgewinnung von Phthalaten auf 300 °C - 410 °C temperiert wird.

6. Pyrolyseverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine zurückgewonnene Komponente ein pyrolytisches Öl ist, das einer fraktionierten Kondensation in einem Temperaturbereich zwischen -4 °C und 600 °C unterzogen wird.
7. Pyrolyseverfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das zurückgewonnene pyrolytische Öl aus der Gruppe der Paraffine, Naphthene, Olefine und Aromaten ausgewählt ist.
8. Pyrolyseverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kontrollierte Atmosphäre eine in der Pyrolysekammer (1) angelegte Unterdruckumgebung ist, insbesondere ein Druck bei oder unter 10 kPa.
9. Pyrolyseverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kontrollierte Atmosphäre durch mindestens ein reaktives Gas, insbesondere ein Gas, das aus Wasserstoff, Dampf, Methan, Benzol oder einer Mischung davon ausgewählt ist, definiert wird.
10. Pyrolyseverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei flüchtige Gase aus der Pyrolysekammer (1) abgezogen und zu verschiedenen Ölfractionen kondensiert werden.
11. Pyrolyseverfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei mindestens eines der unterschiedlichen fraktionierten Öle einer weiteren Kondensation unterzogen wird, um mindestens eines aus der Gruppe, die aus Paraffinen, Naphthenen, Olefinen und Aromaten besteht, zu isolieren.
12. Pyrolysereaktor zur Rückgewinnung mindestens einer Komponente aus einem Reifenmaterial durch thermische Zersetzung, wobei das Reifenmaterial ein Ausgangsmaterial oder ein Abfallmaterial ist, das Kunststoffe, Kautschukprodukte, Polymerverbundstoffe und/oder Reifen umfasst, wobei der Pyrolysereaktor eine Pyrolysekammer (1) zur Aufnahme des Reifenmaterials (7) und mindestens eine Mikrowellenstrahlungsquelle als Wärmequelle zur Erwärmung des Reifenmaterials auf eine Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass eine Steuerung bereitgestellt wird, die eine Mikrowellenstrahlungssteuerung zur Beaufschlagung des Reifenmaterials mit Mikrowellenstrahlung variabler Leistung bei Frequenzen zwischen 300 MHz und 2500 MHz und eine Temperatursteuerung zur Steuerung einer sequentiell variierenden Zersetzungstemperatur des Reifenmaterials umfasst.
13. Pyrolysereaktor nach Anspruch 12, wobei der Reaktor mehrere Temperaturzonen (10) umfasst, wobei jede Temperaturzone eine andere Temperatur für die Pyrolyse verschiedener Komponenten des Reifenmaterials bereitstellt.
14. Pyrolysereaktor nach Anspruch 13, wobei eine Länge einer Temperaturzone (10) auf die Pyrolyse einer Komponente abgestimmt ist.
15. Pyrolysereaktor nach Anspruch 12 oder 13, wobei der Reaktor mindestens zwei Sammelbehälter (14, 17, 18) zum Sammeln von zurückgewonnenen Komponenten umfasst.

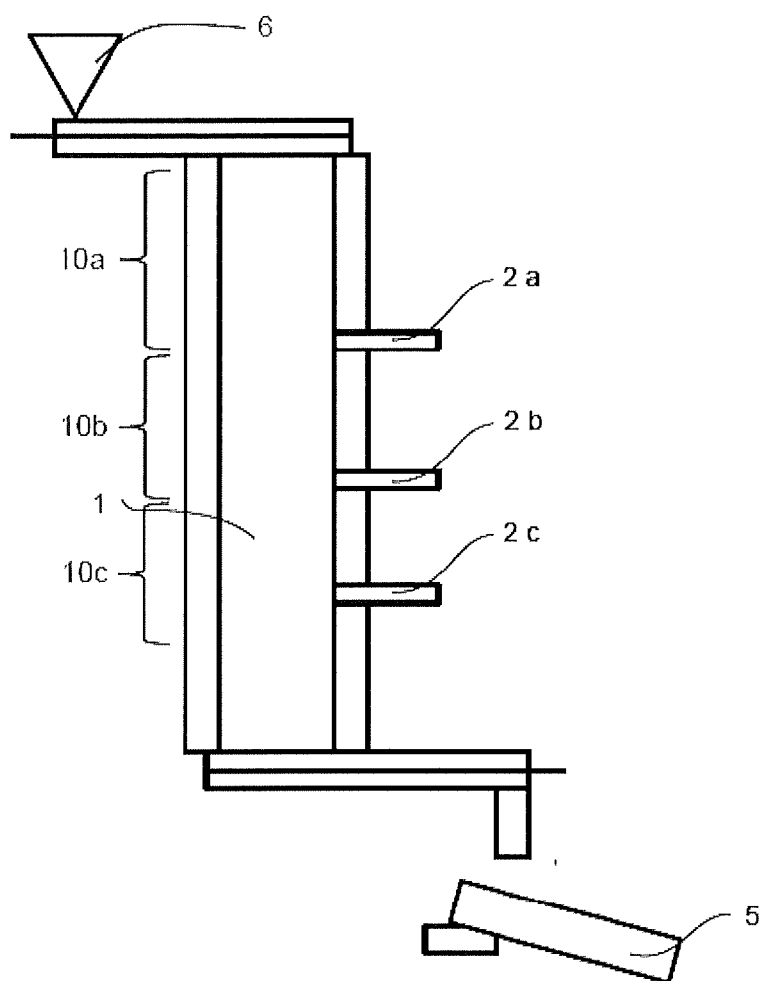


Fig. 1

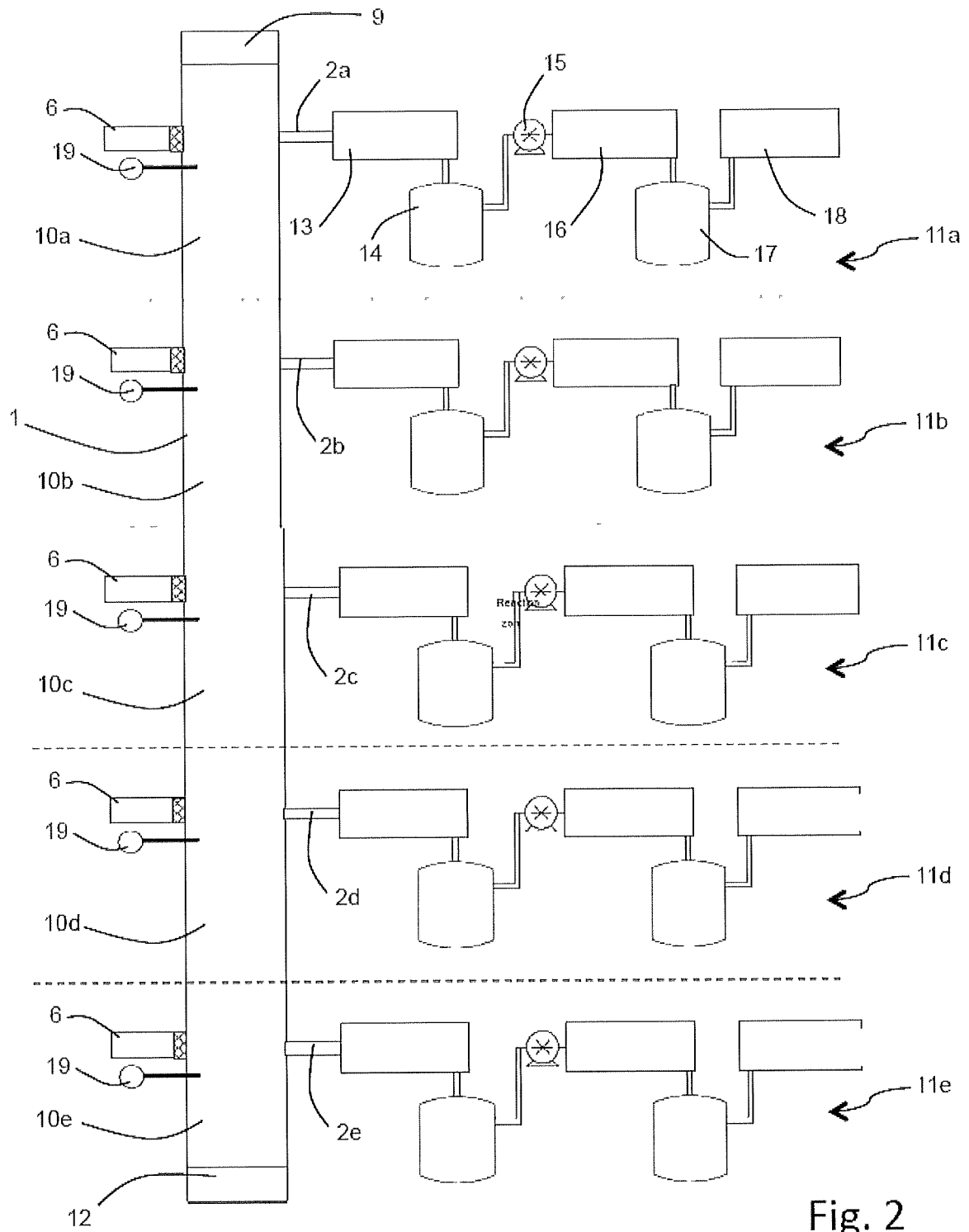


Fig. 2