(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 271 943**

(51) Int. Cl.:
C09C 1/48 (2006.01)
C10J 3/02 (2006.01)
C10J 3/58 (2006.01)
C10J 3/16 (2006.01)
C09C 1/44 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **95111105 .3**
(86) Fecha de presentación : **14.07.1995**
(87) Número de publicación de la solicitud: **0693539**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **24.01.1996**

(54) Título: **Combustión de residuos orgánicos.**

(30) Prioridad: **20.07.1994 JP 6-168061**
11.10.1994 JP 6-245028
01.12.1994 JP 6-298187
01.12.1994 JP 6-298188
01.12.1994 JP 6-298189
27.01.1995 JP 7-11191

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(73) Titular/es:
MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA
5-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100, JP

(72) Inventor/es: **Arima, Kenichi;**
Soda, Masahiro;
Yamamoto, Hisao;
Sakai, Masayasu;
Ohta, Hideaki y
Fujioka, Yuichi

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Combustión de residuos orgánicos.

La presente invención se refiere de manera general a la combustión de residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho y plásticos residuales. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de negro de carbono mediante la utilización de neumáticos de desecho y otros residuos orgánicos, tales como plásticos residuales, como materia prima.

Convencionalmente, los residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho y plásticos residuales, se han incinerado directamente con el fin de generar vapor por medio de un intercambiador de calor y utilizando el vapor como fuente de calor.

Tomando los neumáticos de desecho como ejemplo de residuo orgánico, están compuestos de 50% a 60% de volátiles, 20% a 30% de carbono fijado, y 10% a 15% de materia inorgánica, tal como acero y ceniza, tal como se muestra en la Tabla 1. Debido a que los neumáticos de desecho comprenden alambres de acero, resulta difícil triturarlos en trozos pequeños. De acuerdo con ello, la práctica convencional ha sido quemar neumáticos de desecho enteros en un fogón o estufa o triturar los neumáticos de desecho en cubos de aproximadamente 10 cm y quemarlos en un fogón o estufa. Sin embargo, estos procedimientos de combustión implican los problemas siguientes:

(1) Si se queman neumáticos de desecho con la ayuda de aire, se descomponen y queman rápidamente los volátiles presentes en los mismos. Como resultado, se alcanza localmente una temperatura elevada, de 1.500ºC o superior, tendiendo a causar daños en el horno. Además, se producen grandes cantidades de hollín y de alquitrán a partir de la llama, requiriendo un tratamiento posterior.

(2) El carbono fijado presenta una tasa de quemado tan baja que puede formar un residuo en mezcla con materia inorgánica. Este residuo no resulta fácil de eliminar.

Por estos motivos, resulta difícil eliminar los residuos orgánicos, tales como los neumáticos de desecho. En el presente estado de la técnica, ha resultado imposible utilizar recursos a partir de estos residuos.

TABLA 1

Composición de los neumáticos

Componente		Contenido (%)
Volátiles	Caucho crudo	40-50
	Aceite	5-10
Carbono fijado		20-30
Acero y cenizas		10-15

Un ejemplo de un horno de gasificación de lecho fijo convencional para la gasificación de residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho y plásticos residuales se ilustra en la fig. 10. En el horno de gasificación de lecho fijo 201 de la Fig. 10, los volátiles presentes en los residuos orgánicos 206 alimentados desde arriba se pirolizan y se gasifican por el calor desarrollado como resultado de la combustión parcial del carbono fijado presente en el residuo subyacente, proporcionando de esta manera un residuo 207 constituido en gran parte por carbono fijado. El carbono fijado presente en el residuo 207 se quema parcialmente y gasifica con un agente gasificante 211 que es una mezcla de un gas que contiene oxígeno y vapor, y que se suministra a un espacio por debajo de una placa perforada 204 a través de una válvula 212, y el carbono fijado sirve para suministrar el calor requerido para pirolizar los volátiles. El gas producido por la pirólisis y la gasificación de los volátiles y el gas producido por la gasificación del carbono fijado se mezclan conjuntamente y se extraen como gas gasificado de residuos orgánicos 210. Las reacciones que se producen durante este procedimiento se representan mediante las ecuaciones siguientes (1), (2) y (3).

$$C + O_2 \text{ --> } CO + CO_2 + Q_1 \text{ (exotérmica)} \quad (1)$$

(suministro del calor de reacción por la combustión parcial y gasificación del carbono fijado)

$$C + H_2O \text{ --> } CO + H_2 - Q_3 \text{ (endotérmica)} \quad (2)$$

(gasificación por la reacción de carbono fijado con vapor)

$$C_nH_m \text{ --> } C_{n1}H_{m1} - Q_2 \text{ (endotérmica)} \quad (3)$$
$$(n > n1, m > m1)$$

(pirólisis y gasificación de volátiles)

Si la temperatura de pirólisis de volátiles es elevada (por ejemplo de 700ºC o superior), se rompen de manera extendida los enlaces C-C, de manera que se produce en proporciones elevadas un gas hidrocarburo de bajo peso molecular constituido por componentes de bajo peso molecular, tales como metano (CH_4), etano (C_2H_6) y etileno (C_2H_4). Por otra parte, si la temperatura de pirólisis es baja (por ejemplo 500ºC a 700ºC), se produce un gas hidrocarburo de elevado peso molecular que contiene compuestos aromáticos, tales como benceno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8) y naftaleno ($C_{10}H_8$). Esta situación se muestra esquemáticamente en la fig. 11.

Cuando se utiliza un gas obtenido mediante la gasificación de residuos orgánicos como materia prima para la formación de negro de carbono, el gas producido en el horno de gasificación se introduce en un horno de combustión para la formación de negro de carbono, y se quema en un ambiente pobre en oxígeno para formar negro de carbono. Durante este procedimiento, se quema predominantemente un gas constituido por componentes de bajo peso molecular mediante la reacción con oxígeno, creando un área de elevada temperatura. En este área de temperatura elevada, un gas hidrocarburo de elevado peso molecular experimenta deshidrogenación y policondensación repetidamente y de esta manera crece para formar negro de carbono. Es decir, con el fin de incrementar el rendimiento del negro de carbono, resulta preferido incrementar el contenido de componentes de elevado peso molecular, tales como naftaleno ($C_{10}H_8$) y antraceno ($C_{14}H_{10}$), en el gas obtenido mediante la gasificación de los residuos orgánicos. Con este fin, resulta preferible llevar a cabo la pirólisis de los volátiles a una temperatura comprendida entre 500ºC y 700ºC.

Si la temperatura de pirólisis es superior a 700ºC, los enlaces C-C presentes en los volátiles se romperán de manera extendida, produciendo hidrocarburos de bajo peso molecular, tales como metano (CH_4), etano (C_2H_6) y etileno (C_2H_4). Si es inferior a 500ºC, la pirólisis no se producirá satisfactoriamente.

Habitualmente, la cantidad de calor requerida para pirolizar y gasificar los volátiles a una temperatura comprendida entre 500ºC y 700ºC será únicamente de aproximadamente 5% a 10% de la cantidad total de calor poseído por los residuos orgánicos. En el caso de que el contenido de carbono fijado en los residuos orgánicos sea elevado (por ejemplo del 20%), la combustión de todo el carbono fijado desarrollará una cantidad excesiva de calor.

De esta manera, cuando se desee producir un gas hidrocarburo de elevado peso molecular a partir de volátiles en la gasificación de residuos orgánicos, surgen los problemas siguientes. Estos problemas dificultan el control de la temperatura de pirólisis de los volátiles para que permanezcan en un intervalo apropiado.

(1) Si la tasa de alimentación de oxígeno se reduce para disminuir la cantidad de carbono fijado que experimenta combustión parcial (es decir, el calor de combustión, Q_1, de carbono fijado) y de esta manera se reduce la temperatura de pirólisis, queda un residuo que contiene carbono fijado. Este residuo no resulta fácil de eliminar.

(2) Por el contrario, si se quema parcialmente carbono fijado a una tasa de alimentación suficientemente elevada de oxígeno, de manera que no quede ningún carbono fijado residual, se incrementa el calor de combustión, elevando la temperatura de pirólisis. Como resultado, no puede obtenerse gas hidrocarburo de elevado peso molecular.

(3) La temperatura de reacción puede reducirse mediante la adición de vapor al agente de gasificación. Sin embargo, si la tasa de alimentación de vapor se eleva para incrementar la cantidad de calor (Q_3) absorbida por la reacción del carbono fijado con el vapor, el carbono fijado y el vapor no reaccionado reaccionan con el gas hidrocarburo de elevado peso molecular producido por la pirólisis de los volátiles, resultando en la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular.

$$C_{n1}H_{m1} + H_2O \text{ --> } C_{n2}H_{m2} + CO + H_2 - Q_4 \quad (4)$$
$$(n1 > n2, m1 > m2)$$

Además, tal como se ha indicado anteriormente, se requiere un control correcto de la temperatura para obtener un gas con una composición adecuada para la utilización como materia prima para la producción de negro de carbono. En los hornos de gasificación de lecho fijo convencionales, la tasa de alimentación de todo el agente gasificante habitualmente se controla en respuesta a la altura de la capa de residuos orgánicos dentro del horno y esto implica los problemas siguientes.

Si la tasa de alimentación de los residuos orgánicos varía, el cambio resultante en la tasa de alimentación del agente gasificante se retrasa debido al retardo temporal del cambio en la altura de la capa de residuos orgánicos. Esto provoca que se desequilibre la proporción de agente gasificante/residuos orgánicos. Como resultado, el suministro de calor por la combustión parcial y gasificación del carbono fijado de acuerdo con las ecuaciones anteriores (1) y (2) se desequilibra asimismo, de manera que puede resultar modificada la temperatura interna del horno de gasificación. De esta manera, la temperatura de pirólisis de los volátiles dependiente de la ecuación (3) puede resultar modificada, para alejarse de su intervalo apropiado. Es decir, si se reduce la tasa de alimentación de residuos orgánicos, la proporción de agente gasificante/residuos orgánicos se eleva indebidamente, resultando en un incremento de la temperatura de

pirólisis. Por el contrario, si se incrementa la tasa de alimentación de residuos orgánicos, la proporción de agente gasificante/residuos orgánicos se vuelve temporalmente indebidamente reducida, resultando en una reducción de la temperatura de pirólisis. En consecuencia, las propiedades del gas gasificado de residuos orgánicos resultante resultan modificadas, conduciendo a un funcionamiento inestable del procedimiento posterior (tal como el procedimiento de producción de negro de carbono) que utiliza este gas.

Además, con el fin de mantener reducida la temperatura de pirólisis de los volátiles, resulta necesario mantener reducida la temperatura de combustión parcial/gasificación del carbono fijado. Debido a que de esta manera se reduce la tasa de reacción del carbono fijado, la capa de residuos orgánicos se vuelve gruesa, requiriendo un horno de gasificación de lecho fijo de grandes dimensiones.

Otro procedimiento para la producción de negro de carbono en un procedimiento de gasificación a partir de neumáticos de desecho y residuos se describe en el documento EP nº 0 554 688 A1. El gas de síntesis que contiene monóxido de carbono producido utiliza como tal o tras su enriquecimiento en monóxido de carbono mediante el enriquecimiento en 0% a 100% en un sistema de producción de negro de carbono. El procedimiento consiste esencialmente en el quemado y la gasificación del material residual en una mezcla gaseosa de aire (oxígeno) y vapor con una proporción infraestequiométrica de oxígeno para la combustión generalmente bajo temperaturas muy elevadas, de 1.300ºC a 1.600ºC, para la generación de CO y H_2, y de CO_2 y H_2O. También puede introducirse en un generador de negro de carbono tras el enriquecimiento en CO, debido a que el gas de bajo peso molecular (tal como CO y CO_2) y los hidrocarburos de bajo peso molecular, si se obtienen a partir de residuos orgánicos, resultan ineficientes en la producción del negro de carbono. El gas de síntesis en primer lugar puede utilizarse para la generación de vapor (reduciendo de esta manera la temperatura). Tras la separación del polvo y de H_2S y CO_2, puede enfriarse además mediante enfriamiento brusco con agua. Se recupera negro de carbono de alta calidad con elevada conductividad térmica y eléctrica.

Un objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de negro de carbono a partir de residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho, de funcionamiento sencillo y elevada eficiencia y, además, que permite convertir los residuos orgánicos en un recurso y reutilizarlos como materia prima para la producción del valioso negro de carbono.

El objetivo de la invención se consigue mediante los procedimientos definidos en las reivindicaciones adjuntas 1 y 2.

Según la reivindicación 1 de la invención, las reacciones de gasificación se producen en la combustión parcial y gasificación de residuos orgánicos en una mezcla gaseosa de un gas que contiene oxígeno y vapor con una proporción equivalente de oxígeno a carbono de 1 o inferior, particularmente de 0,1 a 0,5, a una temperatura de entre 500ºC y 1.000ºC. Las reacciones de gasificación se representan mediante las ecuaciones (5) a (9) siguientes.

Los volátiles y el carbono fijado se queman parcialmente por reacción con oxígeno, y el calor desarrollado de esta manera provoca la pirólisis de los volátiles. Además, los volátiles se convierten en compuestos de bajo peso molecular mediante reacción con el vapor, y el carbono fijado se gasifica mediante reacción con el vapor. La temperatura de estas combustión parcial y gasificación se encuentra comprendida preferentemente en el intervalo comprendido entre 500ºC y 1.000ºC. Si la temperatura es inferior a 500ºC, la reacción de pirólisis de los volátiles según la ecuación (3) no transcurrirá de manera satisfactoria. Si es superior a 1.000ºC, las reacciones (5) y (7) se producen rápidamente y una parte de los volátiles pirolizados ($C_{n1}H_{m1}$) experimentan policondensación en el ambiente deficiente en oxígeno, con el fin de formar alquitrán y hollín.

Además, si la combustión tiene lugar únicamente en aire, la temperatura de combustión se eleva debido a la falta de vapor, y una parte de los volátiles descompuestos ($C_{n1}H_{m1}$) experimenta policondensación, con el fin de producir alquitrán y hollín.

$$C_nH_m + O_2 \text{ --> } C_{n1}H_{m1} + CO + CO_2 + H_2 + H_2O + Q_1 \quad (5)$$

(reacción exotérmica por la combustión parcial de los volátiles)

$$C + O_2 \text{ --> } CO + CO_2 + Q_2 \quad (6)$$

(reacción exotérmica por la combustión parcial del carbono fijado)

$$C_nH_m \text{ --> } C_{n1}H_{m1} - Q_3(n > n1) \quad (7)$$

(pirólisis de volátiles, reacción endotérmica)

$$C_nH_m + H_2O \text{ --> } C_{n1}H_{m1} + CO + H_2 - Q_4(n > n1) \quad (8)$$

(conversión de volátiles en compuestos de bajo peso molecular por reacción con vapor, reacción endotérmica)

$$C + H_2O \dashrightarrow CO + H_2 - Q_5 \quad (9)$$

(gasificación del carbono fijado por reacción con vapor, reacción endotérmica)

En las reacciones indicadas anteriormente, la temperatura de gasificación y la composición del gas combustible resultante pueden controlarse mediante la variación de las tasas de alimentación de oxígeno y de vapor. La Fig. 4 muestra la relación entre las proporciones de oxígeno y vapor suministrados y el carbono, y las características de reacción en la gasificación de neumáticos de desecho a 700ºC. En la Fig. 4, se representan las proporciones molares de O_2 (oxígeno) a C (carbono) y de H_2O (vapor) a C presentes en los residuos orgánicos, como ordenada y abscisa, respectivamente. Tal como se muestra en la Fig. 4, las reacciones de gasificación se dividen en cinco regiones con diferentes patrones de reacción según las proporciones de O_2 y de H_2O.

(1) Región de no combustión: en esta región, la combustión no puede mantenerse debido a la escasez de O_2.

(2) Región con remanente de carbono fijado: existe O_2 que en la región (1) y la combustión se mantiene. Sin embargo, la cantidad de O_2 todavía es insuficiente y H_2O es además escaso, de manera que queda algo de carbono sin quemar.

(3) Región de gas pirolítico: la cantidad de H_2O es incrementada respecto a la región (2) y no queda carbono sin quemar. Sin embargo, los hidrocarburos no se convierten en compuestos de bajo peso molecular.

(4) Región de gas limpio: ésta es una región con más H_2O que en la región (3). Los hidrocarburos se convierten en compuestos de bajo peso molecular, tales como CO, H_2 y CH_4.

(5) Región de coqueo: ésta es una región en la que está presente más O_2 que en las regiones (3) y (4). La temperatura de combustión se encuentra elevada localmente e hidrocarburos que pirolizan rápidamente experimentan policondensación mutua (coqueo), para formar alquitrán y hollín.

En la presente invención, resulta necesario producir grandes cantidades de hidrocarburos de elevado peso molecular con el fin de obtener negro de carbono a un rendimiento elevado. Las condiciones preferidas para este fin (es decir, una proporción equivalente de oxígeno a carbono de 0,3 a 0,5, y una proporción equivalente de vapor de aproximadamente 2 a 3 en este ejemplo) se representan mediante la zona sombreada en la fig. 4.

La reacción de pirólisis que se produce en la pirólisis y gasificación de los residuos orgánicos a una temperatura de 500ºC o superior a un ambiente libre de oxígeno según la reivindicación 2 se representa mediante la ecuación siguiente (10).

La temperatura apropiada para la pirólisis es de 500ºC o superior, y preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo entre 500ºC y 900ºC. Si la temperatura es inferior a 500ºC, la pirólisis no transcurrirá satisfactoriamente, mientras que si es superior a 900ºC, el gas resultante estará constituido por componentes de bajo peso molecular, resultando en un rendimiento reducido de negro de carbono.

$$C_nH_m \dashrightarrow C_{n1}H_{m1} - Q_6(n > n1) \quad (10)$$

(pirólisis de volátiles, reacción endotérmica)

En los procedimientos de la presente invención, el gas combustible obtenido de la manera indicada anteriormente (es decir, mediante la combustión parcial y gasificación de residuos orgánicos en una mezcla gaseosa de un gas que contiene oxígeno y vapor con una proporción equivalente de oxígeno a carbono de 1 o menos, o mediante la pirólisis y la gasificación de residuos orgánicos a una temperatura de 500ºC o superior en un ambiente libre de oxígeno) se quema en un ambiente deficiente en oxígeno que contiene una cantidad inferior a la estequiométrica de oxígeno necesario para la combustión. Debido a que la presencia de cualquier partícula gruesa en este gas combustible puede degradar la calidad del negro de carbono, resulta preferido eliminarlas por medio de un ciclón o similar.

Las reacciones que se producen en esta etapa se representan mediante las ecuaciones siguientes (11) a (14). El gas combustible se quema parcialmente para crear un área de temperatura elevada, a 1.000ºC o superior. En este área de temperatura elevada, los hidrocarburos se deshidrogenan y después se policondensan a continuación mutuamente debido a la escasez de oxígeno. De esta manera, tal como se muestra en la fig. 5, los hidrocarburos se convierten en aromáticos y a continuación en aromáticos macromoleculares, que se condensan formando gotas y finalmente forman partículas de negro de carbono.

Durante este procedimiento, la tasa de la reacción de deshidrogenación de los hidrocarburos puede incrementarse alcanzando una temperatura de 1.000ºC o superior, preferentemente de 1.000ºC a 2.000ºC. Como resultado, la difusión de oxígeno se vuelve insuficiente y se incrementa la proporción de hidrocarburos mutuamente policondensados, resultando en un rendimiento incrementado de negro de carbono. La temperatura raramente supera los 2.000ºC en el caso de la combustión en estas condiciones de escasez de oxígeno.

Por otra parte, si la temperatura es baja, la proporción de hidrocarburos que reacciona con el oxígeno en difusión se incrementa, resultando en un rendimiento reducido de negro de carbono. Además, la reacción de deshidrogenación no transcurre satisfactoriamente, de manera que no puede obtenerse negro de carbono de alta calidad.

$$CO + O_2 \text{ --> } CO_2 + Q_7 \quad (11)$$

$$H_2 + O_2 \text{ --> } H_2O + Q_8 \quad (12)$$

$$C_{n1}H_{m1} + O_2 \text{ --> } CO + CO_2 + H_2 + H_2O + Q_9 \quad (13)$$

(reacción exotérmica por la combustión parcial de gases combustibles)

$$C_{n1}H_{m1} \text{ --> } C + H_2 - Q_{10} \quad (14)$$

(formación de negro de carbono por la deshidrogenación y policondensación de hidrocarburos)

A continuación, las reacciones para la conversión de los hidrocarburos en negro de carbono se detienen mediante el enfriamiento brusco instantáneo del gas de combustión parcial resultante, de una temperatura de 1.000ºC o superior hasta una temperatura de 700ºC o inferior, preferentemente de 200ºC a 700ºC, en una atmósfera inerte. Si el gas de combustión parcial se enfría lentamente, se forma negro de carbono con diferentes propiedades a diversas temperaturas durante el curso del enfriamiento, de manera que no puede obtenerse negro de carbono de propiedades uniformes. Como medios de enfriamiento brusco resulta preferido utilizar agua o un gas inerte, tal como nitrógeno, que puede además servir como medios para mantener el gas de combustión parcial en una atmósfera inerte. El tamaño de partícula, el contenido de hidrógeno y otras propiedades del negro de carbono pueden controlarse mediante la regulación del momento del enfriamiento brusco. El intervalo preferido de tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 20 a 100 nm y el intervalo preferido de contenido de hidrógeno de las mismas se encuentra comprendido entre 0,3% y 0,5%. Si la temperatura de enfriamiento brusco es inferior a 200ºC, se alcanza el punto de condensación de cualquier SO_x presente en el gas de combustión parcial, de manera que resulta difícil la recuperación del negro de carbono.

A continuación, puede obtenerse el negro de carbono mediante su separación y recolección del gas de reacción que contiene negro de carbono.

El negro de carbono producido de la manera indicada anteriormente presenta un tamaño de partícula pequeño y una densidad aparente baja (0,1 g/cm^3 o inferior). Si se desea, puede incrementarse su densidad aparente mediante la granulación del negro de carbono en un granulador húmedo o similar y secándolo a continuación.

La invención hace posible producir valioso negro de carbono a partir de residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho, que convencionalmente se han incinerado únicamente con el fin de utilizar el calor desprendido por su combustión como fuente de calor. Además, aunque los neumáticos de desecho y similares presentan la desventaja de requerir operaciones molestas para su eliminación, los procedimientos de la presente invención facilitan la eliminación de estos residuos orgánicos. Los sistemas de acuerdo con la invención permiten llevar a cabo eficazmente los procedimientos descritos anteriormente.

La Fig. 1 es un diagrama de bloques que ilustra una primera forma de realización preferida del sistema de la presente invención;

la Fig. 2 es un diagrama de bloques que ilustra una segunda forma de realización preferida del sistema de la invención;

la Fig. 3 es un diagrama de bloques que ilustra una tercera forma de realización preferida del sistema de la invención;

la Fig. 4 es un gráfico que muestra la relación entre las proporciones de oxígeno y vapor suministrados a carbono, y las características de reacción en la gasificación de neumáticos de desecho a 700ºC;

la Fig. 5 es un diagrama esquemático que ilustra el mecanismo de formación de negro de carbono;

la Fig. 6 es una vista esquemática que ilustra un sistema básico de ensayo para llevar a cabo los procedimientos de la invención;

la Fig. 7 es un diagrama esquemático que ilustra un primer procedimiento ejemplificativo de producción de negro de carbono de acuerdo con la invención;

la Fig. 8 es un diagrama esquemático que ilustra un segundo procedimiento ejemplificativo de producción de negro de carbono de acuerdo con la invención;

la Fig. 9 es un diagrama esquemático que ilustra un tercer procedimiento ejemplificativo de producción de negro de carbono de acuerdo con la invención;

la Fig. 10 es una representación esquemática de un ejemplo de un horno convencional para la gasificación de residuos orgánicos, y

la Fig. 11 es un gráfico que muestra esquemáticamente la relación entre la temperatura de pirólisis de residuos orgánicos y la composición del gas producido de esta manera.

En la forma de realización de la Fig. 1, se forma un horno de gasificación/combustión 4 mediante la unión de una sección de gasificación 6 que constituye unos medios de gasificación, una sección de combustión 7 que funciona como horno de combustión, y una sección de enfriamiento brusco 9, que constituye unos medios de enfriamiento brusco. Cuando se alimentan residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho, a este horno de gasificación y combustión 4, se queman parcialmente y gasifican bajo la condición de que la proporción equivalente de oxígeno es 1 o inferior en la sección de gasificación 6 a la que se suministra un gas que contiene oxígeno 16, tal como aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno, y vapor 17.

En la sección de combustión 7 siguiente a la que se suministra un gas que contiene oxígeno 18, tal como aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno, el gas combustible producido en la sección de gasificación 6 se quema parcialmente a una temperatura de 1.000ºC o superior en un ambiente deficiente en oxígeno que contiene una cantidad inferior a la estequiométrica de oxígeno. El gas de combustión parcial resultante, que presenta una temperatura de 1.000ºC o superior, se enfría bruscamente en la sección de enfriamiento brusco 9 mediante la adición de agua o nitrógeno 19 de manera que se detienen las reacciones.

El gas de combustión que contiene negro de carbono 10 obtenido de esta manera se introduce en un colector, tal como un filtro de bolsa 11, en el que se recoge el negro de carbono 12. El negro de carbono 12 recogido se granula adecuadamente y se seca, para producir un producto.

Por otra parte, el gas de escape de combustión 13 a partir del cual se ha separado el negro de carbono 13 se somete a tratamientos de control de la contaminación, tales como desulfurización, denitración y eliminación de polvo, en un aparato de tratamiento de gas de escape 14, y se descarga en la atmósfera como gas de escape tratado 15.

En la forma de realización de la Fig. 2, se instala independientemente un horno de gasificación 2 que sirve como medios de gasificación. El gas combustible 5 obtenido llevando a cabo en el mismo la misma reacción que en la sección de gasificación 6 de la Fig. 1, se introduce en un horno de combustión 8 acoplado a una sección de enfriamiento brusco 9, en el que se quema parcialmente y a continuación se enfría. El flujo posterior a la sección de enfriamiento brusco 9 es el mismo que en la forma de realización de la fig. 1.

En la forma de realización de la fig. 3, se instala un horno de pirólisis 3 en lugar del horno de gasificación 2 utilizado en la forma de realización de la fig. 2. De esta manera, se pirolizan y gasifican los residuos orgánicos 1 a una temperatura de 500ºC o superior en un ambiente sin oxígeno, para obtener un gas combustible (o gas pirolítico) 5. El flujo posterior al horno de combustión 8 es el mismo que en la forma de realización de la Fig. 2.

En las formas de realización de las Figs. 1 a 3, el horno de gasificación 2, el horno de pirólisis 3 y el horno de gasificación/combustión 4 están provistos de unos medios para la separación de cenizas (o residuo pirolítico). Si resulta necesario, puede instalarse un dispositivo de eliminación de polvo previamente a la introducción del gas combustible producido mediante gasificación o pirólisis en el horno de combustión.

Además, los componentes combustibles se encuentran todavía contenidos en el gas de escape de combustión 13 del que se ha separado el negro de carbono 12. Por lo tanto, si se desea, puede introducir gas de escape de combustión 13 en una caldera, en la que se quema para generar vapor con fines de recuperación de calor. Este vapor puede además utilizarse en la gasificación de residuos orgánicos.

A continuación, se explica la presente invención con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

La Fig. 6 es una vista esquemática que ilustra un sistema de ensayo básico para la producción de negro de carbono a partir de residuos orgánicos. Este sistema está constituido por un aparato principal de ensayo 20 que presenta una sección de gasificación 6, una sección de combustión 7 y una sección de enfriamiento brusco 9, y un colector 11. Durante el funcionamiento de este sistema, en primer lugar se disponen los residuos orgánicos 1 sobre una parrilla 21 en la sección de gasificación 6 y se gasifican (1) mediante el suministro, desde la cara inferior de la parrilla 21, de un agente gasificante 22 que comprende una mezcla de aire, oxígeno y vapor en cualquier proporción deseada, y se precalientan a cualquier temperatura deseada hasta 700ºC, o (2) mediante el suministro, desde la cara inferior de la parrilla 21, de un agente gasificante 22 que comprende gas nitrógeno o similar, y se precalienta hasta una temperatura de 500ºC o superior.

En la sección de combustión 7, el gas combustible 5 producido de esta manera se quema en un ambiente deficiente en oxígeno mediante el suministro de un gas comburente 24 que comprende una mezcla de aire y oxígeno en cualquier proporción deseada a través de una boquilla 23. A continuación, el gas de combustión resultante se enfrió bruscamente en la sección de enfriamiento brusco 9 mediante la introducción de gas nitrógeno 26 a través de una boquilla 25. El

gas de combustión que contiene negro de carbono resultante obtenido de esta manera se introdujo en un colector 11, tal como un filtro de bolsa, en el que se separó y se recogió el negro de carbono. Las composiciones y las temperaturas del agente gasificante 22 y gas comburente 24 pueden controlarse convenientemente de acuerdo a las propiedades de los residuos orgánicos 1.

Los procedimientos para la producción de negro de carbono en el sistema anteriormente descrito mediante la utilización de neumáticos de desecho como residuos orgánicos, se describen más específicamente a continuación.

Sección de gasificación

(1) Se cargaron neumáticos de desecho, triturados formando trozos cúbicos de aproximadamente 1 cm, en un parrilla 21 a una tasa de alimentación de 5 kg por hora. Por otra parte, se suministró un agente gasificante 22 que comprende una mezcla 1:1 de aire y vapor precalentada a 700ºC a una tasa de alimentación de 50 N litros por minuto. De esta manera, se gasificó la totalidad de los neumáticos de desecho con la excepción del acero y las cenizas.

(2) Se cargaron neumáticos de desecho, triturados formando trozos cúbicos de aproximadamente 1 cm, en una parrilla 21 a una tasa de alimentación de 5 kg por hora. Por otra parte, se suministró gas nitrógeno precalentado a 700ºC a una tasa de alimentación de 50 N litros por minuto. De esta manera, se pirolizaron y gasificaron los volátiles, tales como el caucho crudo y el aceite.

Sección de combustión

El gas combustible 5 obtenido en la etapa anterior (1) o (2) se quemó parcialmente a una temperatura de 1.000ºC o superior con ayuda de un gas comburente 24 que comprendía una mezcla 1:1 de aire y oxígeno suministrado a través de boquillas 23 por encima de la parrilla, a una tasa de alimentación de 10 N litros por minuto.

Sección de enfriamiento brusco

El gas de combustión procedente de la sección de combustión se enfrió bruscamente hasta 700ºC o menos mediante el suministro de gas nitrógeno hacia el mismo a través de una boquilla 25 a una tasa de flujo de 50 N litros por minuto. De esta manera, se obtuvo un gas de combustión que contenía negro de carbono.

Colector

El gas de combustión anterior que contiene negro de carbono se introdujo en el colector (o filtro de bolsa), en el que se separó y se recogió el negro de carbono. El rendimiento de negro de carbono era de aproximadamente 1 kg por hora.

Ejemplo 2

La fig. 7 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento ejemplificativo a escala industrial utilizando el sistema de la fig. 1. Este procedimiento se llevó a cabo de la manera siguiente.

1. Se cortaron neumáticos de desecho, utilizados como residuo orgánico 1, en cubos de aproximadamente 10 cm y se alimentaron a un horno de gasificación/combustión 4.

2. En la sección de gasificación 6 del horno de gasificación/combustión 4 a la que se había alimentado aire, o aire enriquecido en oxígeno 16', y vapor 17, se quemó una parte de los residuos orgánicos (neumáticos de desecho) 1 para producir calor y de esta manera elevar la temperatura interna hasta 700ºC o más.

3. Se produjo un gas combustible 5 que contiene CO, H_2, CH_4 y compuestos hidrocarburo de elevado peso molecular, tales como alquitrán, a partir de los residuos orgánicos (neumáticos de desecho) 1. El resto se extrajo en forma de cenizas inorgánicas 27.

4. En su sección de combustión 7, a la que se suministró aire o aire enriquecido en oxígeno 18', el gas combustible 5 producido en la sección de gasificación 6 se quemó parcialmente a 1.500ºC en un ambiente deficiente en oxígeno que contenía una cantidad inferior a la estequiométrica de oxígeno con el fin de formar negro de carbono 12.

5. En su sección de enfriamiento brusco 9, el gas de combustión que contiene negro de carbono 12 se enfrió bruscamente a 500ºC mediante la adición de agua 19' para detener las reacciones.

6. El gas de combustión que contenía negro de carbono 10 producido de esta manera se transportó a un filtro de bolsa 28, en el que se recogió el negro de carbono 12. Este negro de carbono 12 se granuló convenientemente y se secó, para producir un producto.

7. Debido a que quedan componentes combustibles en el gas de escape de combustión 13 a partir del que se ha separado el negro de carbono 12, este gas de escape de combustión 13 se quemó en una caldera 29, para generar vapor 30.

8. Una parte del vapor 30 se utilizó como parte del vapor 17 suministrado a la sección de gasificación 6, y el resto se utilizó como fuente de calor.

9. El gas de escape de combustión 13, cuyos componentes combustibles se habían quemado en la caldera 29 se trató en un aparato de tratamiento de gases de escape 14, según se requiere. El gas de escape libre de contaminantes resultante se descargó en la atmósfera.

Ejemplo 3

La fig. 8 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento a escala industrial ejemplificativa con el sistema de la Fig. 2. En este procedimiento, se instaló un ciclón 31 entre un horno de gasificación 2 y un horno de combustión 8 provisto de una sección de enfriamiento brusco 9 con el fin de eliminar las partículas gruesas del gas combustible. Este procedimiento se llevó a cabo de la manera siguiente.

1. Se cortaron neumáticos de desecho, utilizados como residuo orgánico 1, en cubos de aproximadamente 10 cm y se alimentaron al horno de gasificación 2.

2. En el horno de gasificación 2, al que se había suministrado aire o aire enriquecido en oxígeno 16' y vapor 17, se quemó una parte de los residuos orgánicos (neumáticos de desecho) para producir calor y de esta manera elevar la temperatura interna hasta 700ºC o más.

3. Se produce un gas combustible 5 que contiene CO, H_2, CH_4, compuestos aromáticos, tales como benceno y tolueno, y compuestos hidrocarburo de elevado peso molecular, tales como alquitrán, a partir de residuos orgánicos (neumáticos de desecho) 1. El resto se extrae en forma de cenizas inorgánicas 27.

4. El polvo se elimina del gas combustible 5 por medio de un ciclón 31. A continuación, en el horno de combustión 8 al que se suministra aire o aire enriquecido en oxígeno 18', se quema parcialmente gas combustible 5 a 1.500ºC en un ambiente deficiente en oxígeno que contiene una cantidad inferior a la estequiométrica de oxígeno, preferentemente a una proporción de oxígeno/carbono de 0,1 a 0,5, para formar negro de carbono 12. Si la proporción oxígeno-carbono es inferior a 0,1, el gas combustible 5 no puede quemarse, mientras que si es superior a 0,5, el rendimiento de negro de carbono se encuentra reducido.

5. En su sección de enfriamiento brusco 9, el gas de combustión que contiene negro de carbono 12 se enfría bruscamente hasta 500ºC mediante la adición de agua 19' para detener las reacciones.

6. El gas de combustión que contiene negro de carbono 10 producido de esta manera se transporta hasta un filtro de bolsa 28, en el que se recoge el negro de carbono 12. Este negro de carbono 12 se granula adecuadamente y se seca, produciendo un producto.

7. Debido a que quedan componentes combustibles en el gas de escape de combustión 13 del que se ha separado el negro de carbono 12, este gas de escape de combustión 13 se quema en una caldera 29 para generar vapor 30.

8. Una parte del vapor 30 se utiliza como una parte del vapor 17 suministrado a la sección de gasificación 6 y el resto se utiliza como una fuente de calor.

9. El gas de escape de combustión 13 cuyos componentes combustibles se han quemado en la caldera 29 se trata en un aparato de tratamiento de gases de escape 14, según se requiere. El gas de escape libre de contaminantes resultante se descarga en la atmósfera.

Ejemplo 4

La Fig. 9 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento ejemplificativo a escala industrial con el sistema de la Fig. 3. En este procedimiento, se utiliza un horno de pirólisis 3 como los medios de gasificación. Este procedimiento se lleva a cabo de la manera siguiente.

1. Neumáticos de desecho, utilizados como residuo orgánico 1, se cortan en cubos de aproximadamente 10 cm y se alimentan a un horno de pirólisis 3 por medio de doble regulador de tiro 32.

2. Dentro del horno de pirólisis 3 con una temperatura de 600ºC, se pirolizan los neumáticos de desecho mientras se desplazan en un cargador 33. El residuo se extrae por medio de un doble regulador de tiro 34.

3. Una parte del gas combustible resultante (gas pirolítico) 5, consistente en gran parte en aceites ligeros, tales como benceno, tolueno, xileno y estireno se mezcla con aire 36 y se quema con quemadores con el propósito de calentar el horno de pirólisis 3.

4. El resto del gas combustible (gas pirolítico) 5 se introduce en un horno de combustión 8 al que se suministra aire 18", y se quema parcialmente a una temperatura comprendida entre 1.000ºC y 1.500ºC en un ambiente deficiente en oxígeno que contiene una cantidad inferior a la cantidad estequiométrica de oxígeno, preferentemente a una proporción

oxígeno/carbono de 0,1 a 0,5, para formar negro de carbono 12. Si la proporción oxígeno-carbono es inferior a 0,1, el gas combustible 5 no puede quemarse, mientras que si es superior a 0,5, la mayor parte del gas combustible 5 se quema, resultando en un rendimiento reducido de negro de carbono.

5. En su sección de enfriamiento brusco 9, el gas de combustión que contiene negro de carbono 12 se enfría bruscamente hasta 500ºC mediante la adición de agua para detener las reacciones.

6. El gas de combustión que contiene negro de carbono 10 producido de esta manera se transporta hasta un filtro de bolsa 28 en el que se recoge el negro de carbono 12. Este negro de carbono 12 se granula adecuadamente y se seca para proporcionar un producto.

7. El gas de escape de combustión 13 del que se ha separado el negro de carbono 12 se trata en un aparato de tratamiento de gases de escape 14, según se requiere. El gas de escape libre de contaminantes resultante se descarga en la atmósfera.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de negro de carbono a partir de residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho y plástico residual, que comprende las etapas siguientes:

quemar parcialmente y gasificar el residuo orgánico en una mezcla gaseosa de un gas que contiene oxígeno y vapor con una proporción equivalente de oxígeno a carbono de 1 o inferior, particularmente de 0,1 a 0,5, a una temperatura de 500ºC a 1.000ºC;

quemar parcialmente el gas combustible resultante a una temperatura de 1.000ºC o superior en un ambiente deficiente en oxígeno que contiene una cantidad inferior a la cantidad estequiométrica de oxígeno requerido para la combustión, preferentemente a una proporción de oxígeno a carbono de 0,1 a 0,5, para de esta manera deshidrogenar y policondensar mutuamente cualquier hidrocarburo y para formar negro de carbono;

enfriar bruscamente el gas de combustión parcial resultante, que presenta una temperatura de 1.000ºC o superior hasta una temperatura de 700ºC a 200ºC en una atmósfera inerte, y

separar y recoger el negro de carbono del gas de reacción que contiene negro de carbono.

2. Procedimiento para la producción de negro de carbono a partir de residuos orgánicos, tales como neumáticos de desecho y plástico residual, que comprende las etapas siguientes:

pirolizar y gasificar los residuos orgánicos a una temperatura de 500ºC o superior, particularmente a una temperatura de entre 500ºC y 900ºC, en un ambiente sin oxígeno,

quemar parcialmente el gas combustible resultante a una temperatura de 1.000ºC o superior en un ambiente deficiente en oxígeno que contiene una cantidad inferior a la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para la combustión, preferentemente a una proporción de oxígeno a carbono de 0,1 a 0,5, para de esta manera deshidrogenar y policondensar mutuamente cualquier hidrocarburo y para formar negro de carbono;

enfriar bruscamente el gas de combustión parcial resultante, que presenta una temperatura de 1.000ºC o superior, hasta una temperatura de 700ºC a 200ºC en una atmósfera inerte, y

separar y recoger el negro de carbono del gas de reacción que contiene negro de carbono.

FIG.1

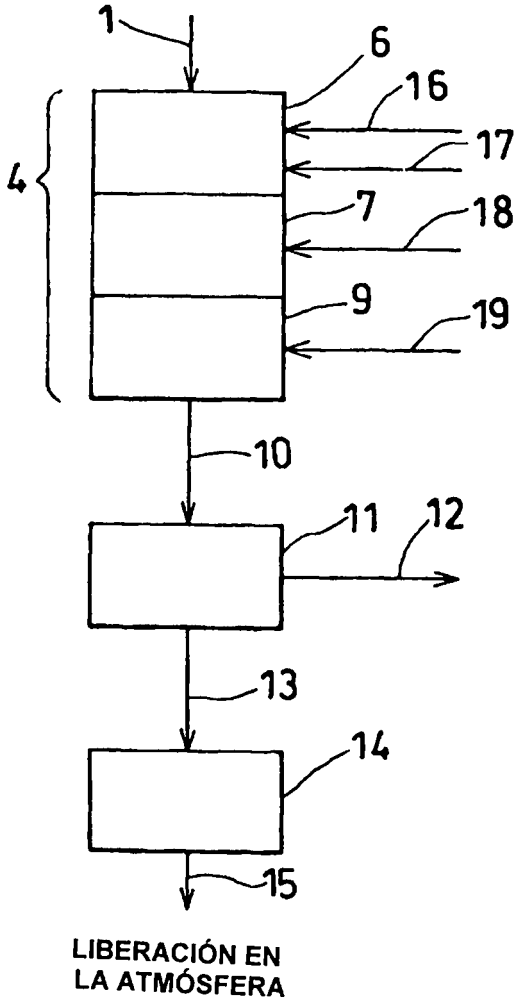


FIG.2

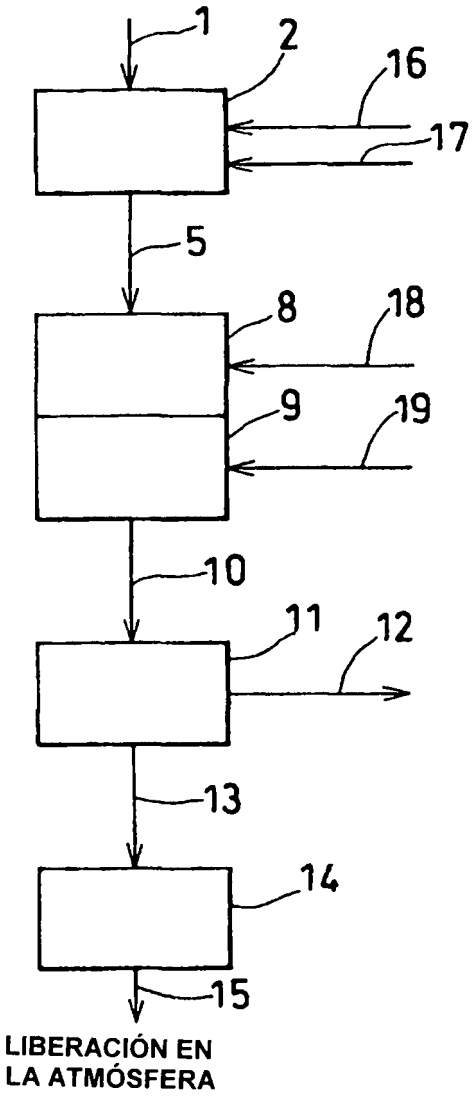


FIG.3

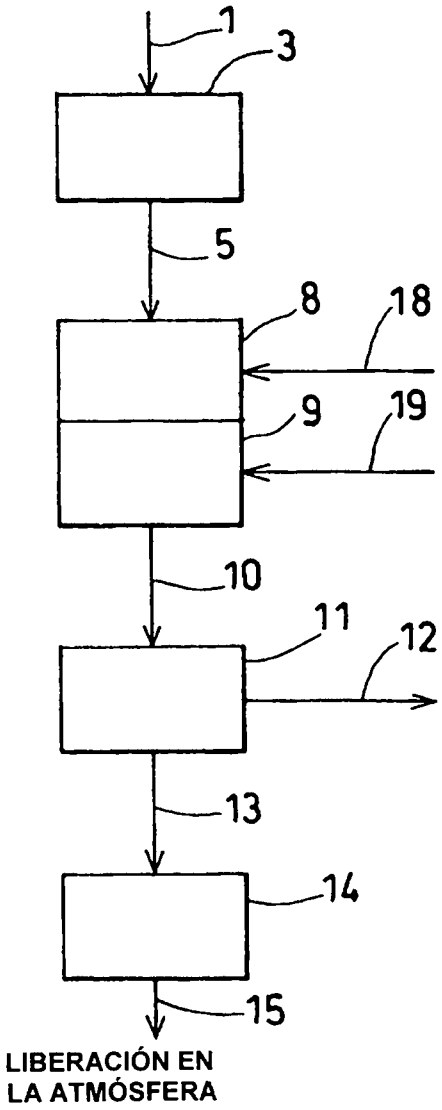


FIG.4

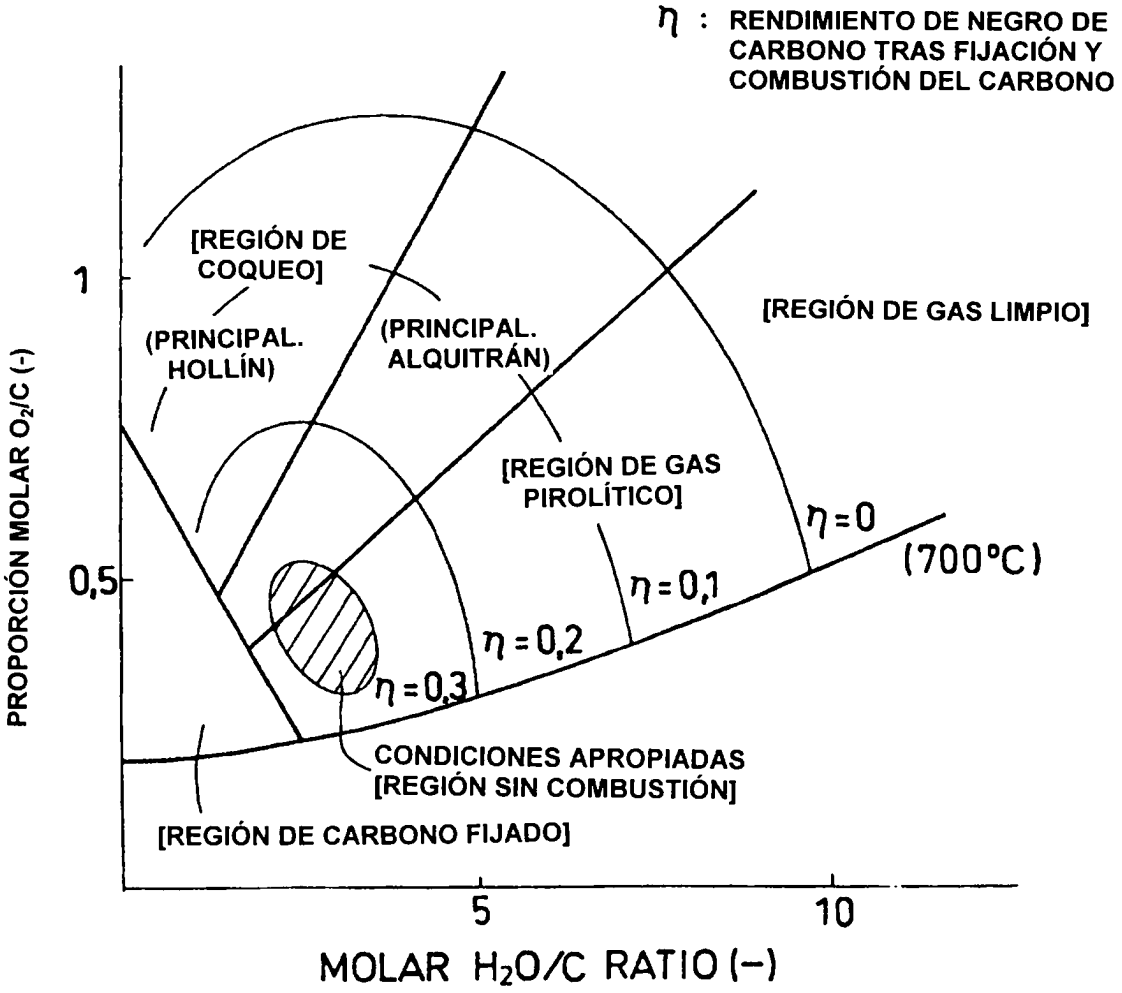

η : RENDIMIENTO DE NEGRO DE CARBONO TRAS FIJACIÓN Y COMBUSTIÓN DEL CARBONO
[REGIÓN DE COQUEO]
(PRINCIPAL. HOLLÍN)
(PRINCIPAL. ALQUITRÁN)
[REGIÓN DE GAS LIMPIO]
[REGIÓN DE GAS PIROLÍTICO]
η=0
(700°C)
η=0,1
η=0,2
η=0,3
CONDICIONES APROPIADAS [REGIÓN SIN COMBUSTIÓN]
[REGIÓN DE CARBONO FIJADO]
PROPORCIÓN MOLAR O2/C (-)
1
0,5
5
10
MOLAR H2O/C RATIO (-)

FIG.5

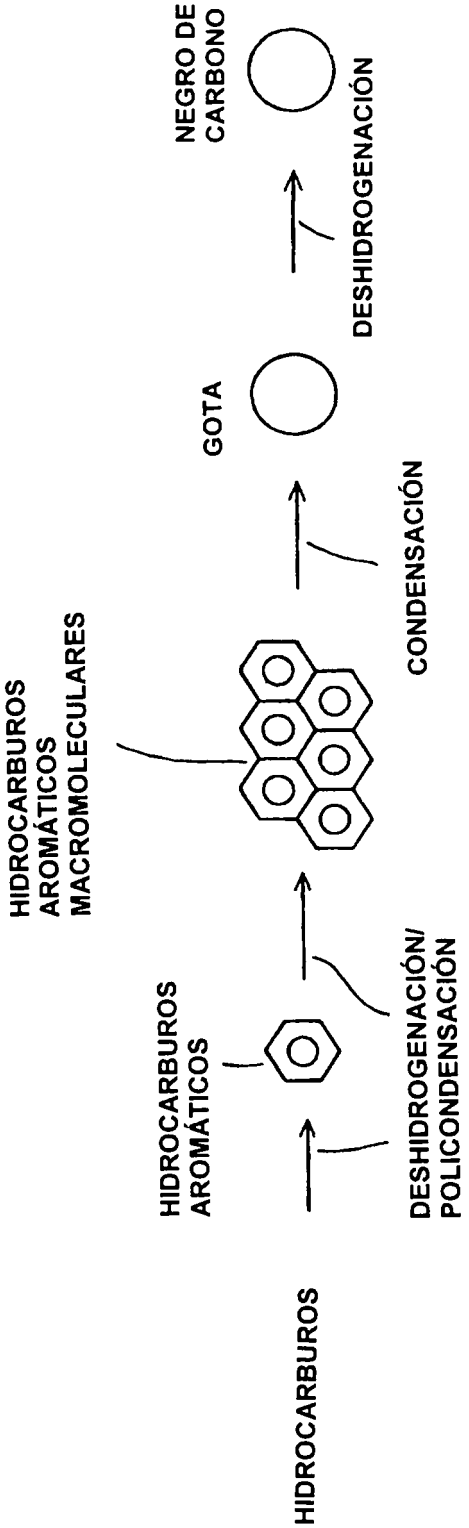

HIDROCARBUROS
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
DESHIDROGENACIÓN/ POLICONDENSACIÓN
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS MACROMOLECULARES
CONDENSACIÓN
GOTA
DESHIDROGENACIÓN
NEGRO DE CARBONO

FIG.6

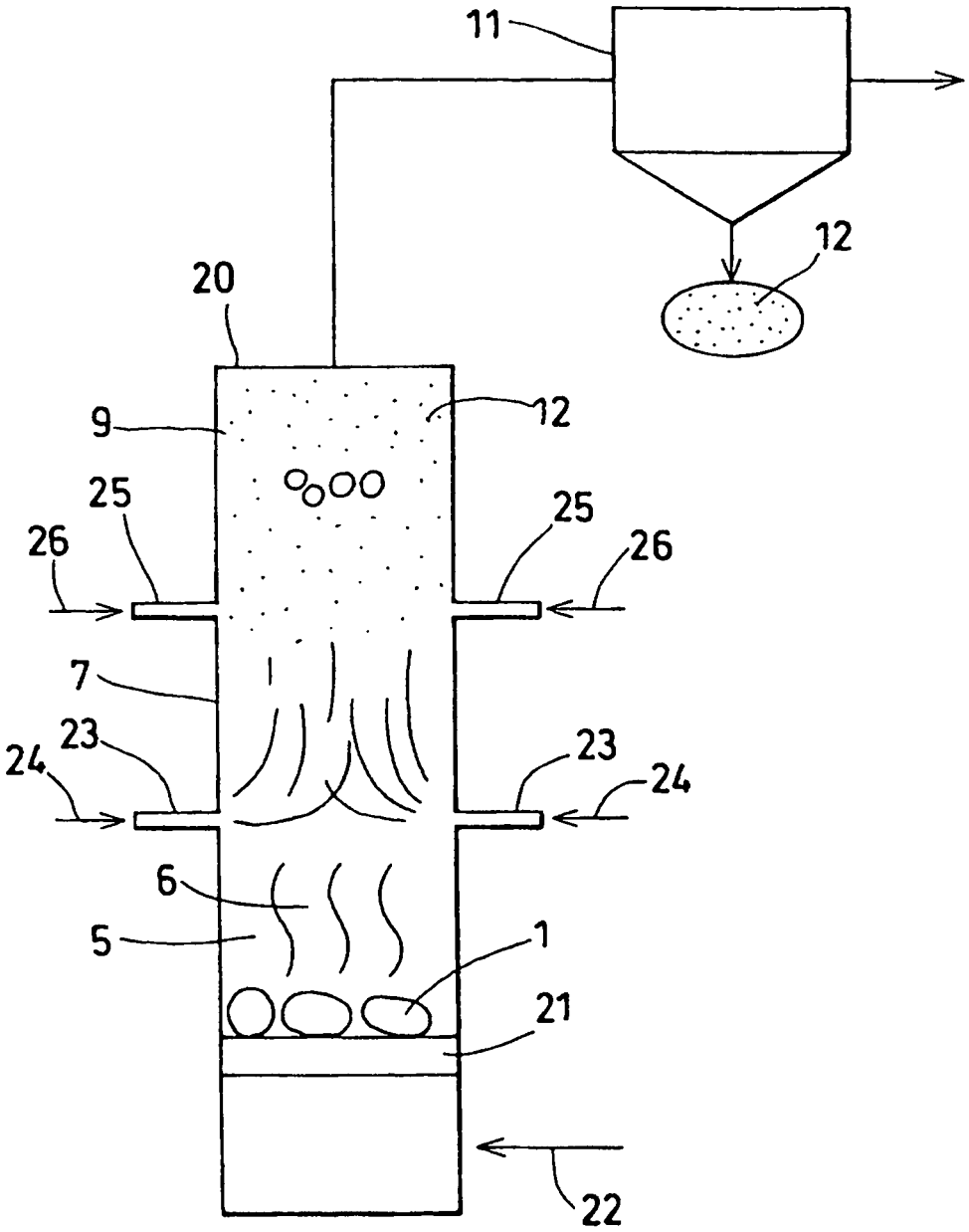


FIG.7

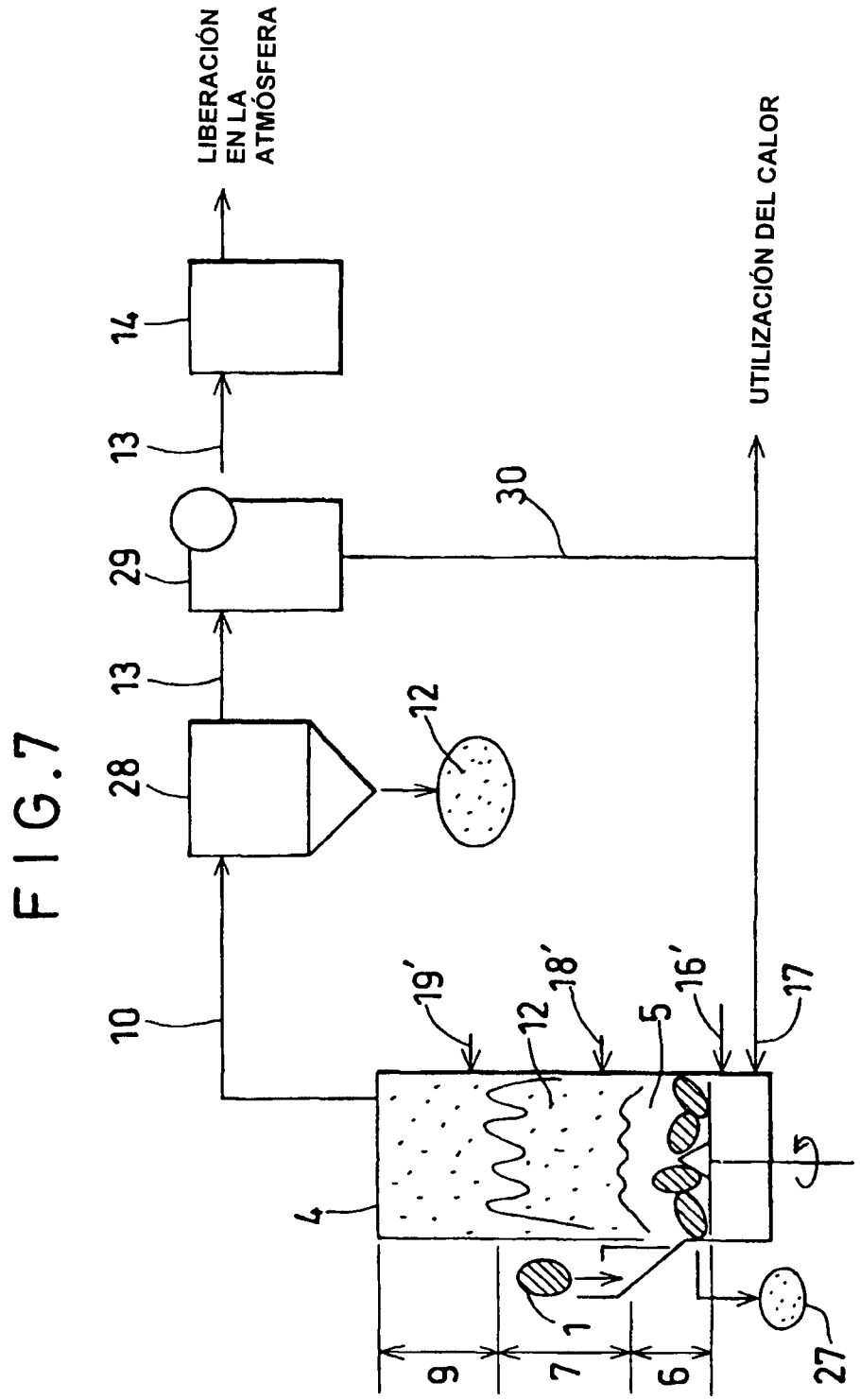

LIBERACIÓN EN LA ATMÓSFERA
UTILIZACIÓN DEL CALOR
14
13
29
30
13
28
12
10
19'
12
18'
5
16'
17
4
1
27
9
7
6

FIG.8

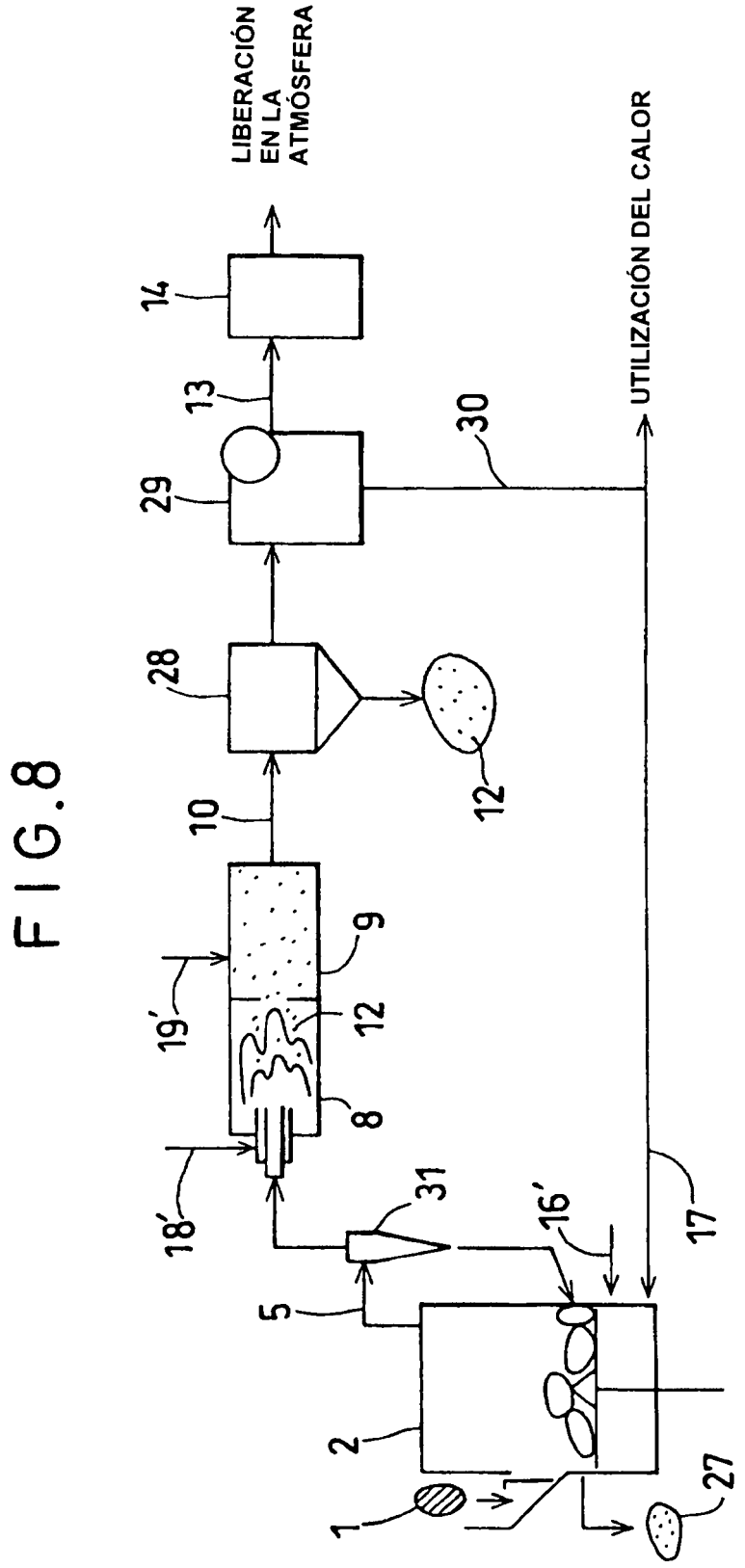

LIBERACIÓN EN LA ATMÓSFERA
UTILIZACIÓN DEL CALOR
14
13
29
30
28
12
10
9
19'
12
8
18'
31
16'
17
5
2
1
27

FIG.9

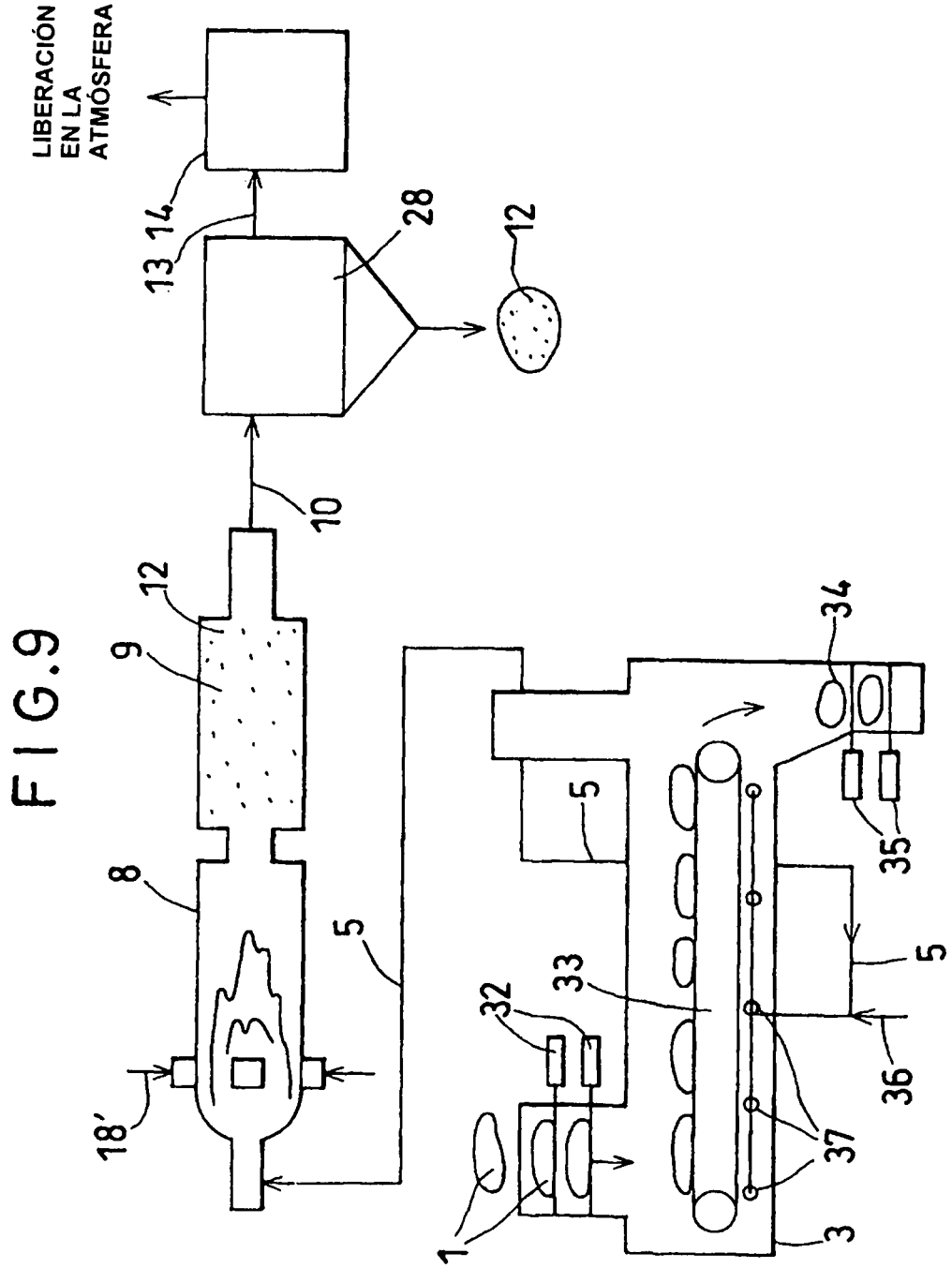

LIBERACIÓN EN LA ATMÓSFERA
13 14
28
12
10
12
9
8
18'
5
1
32
33
34
35
36
37
3

FIG.10

(TÉCNICA ANTERIOR)

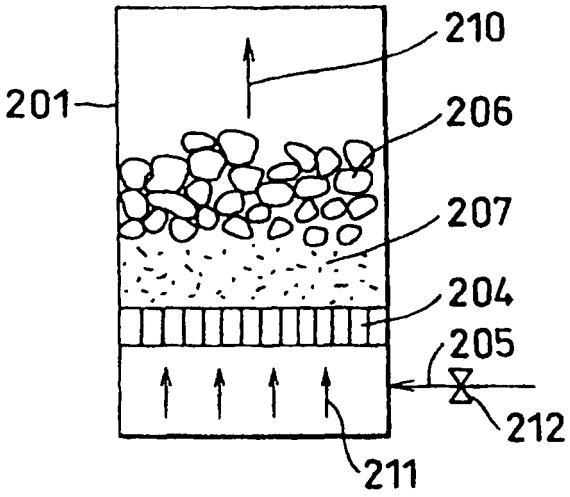


FIG.11

