



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0419088-2 B1



(22) Data de Depósito: 13/10/2004

(45) Data da Concessão: 11/08/2015
(RPI 2327)

(54) Título: PROCESSO E APARELHO DE REATOR PARA REALIZAR A PIRÓLISE DE MATERIAL HIDROCARBÔNICO

(51) Int.Cl.: C10G1/02; C10G1/10; C10B47/18; C10B53/00

(73) Titular(es): CHARLIE HOLDING INTELLECTUAL PROPERTY, INC.

(72) Inventor(es): CHARLES W. GRISPIN

PROCESSO E APARELHO DE REATOR PARA REALIZAR A PIRÓLISE DE
MATERIAL HIDROCARBÔNICO

ANTECEDENTES

São conhecidos processos pirolíticos nos quais o
5 polímero perdido presente no refugo, por exemplo,
componentes termoplásticos, pneus, etc., é aquecido para
produzir produtos tais como óleos líquidos, gases, e negro
de fumo. Contudo, há dificuldade na obtenção de viabilidade
comercial para tais processos quando o rendimento na
10 recuperação de hidrocarbonetos aromáticos é baixo, por
exemplo, de tal modo que o custo de recuperar os produtos é
maior do que o custo associado com a derivação desses
materiais diretamente do petróleo.

Patente do Reino Unido 1.481.352 revela um método
15 de decomposição térmica de hidrocarbonetos por intermédio
de pelo menos parcialmente contatar indiretamente os
hidrocarbonetos com um gás quente. O gás é descarregado
após troca de calor separadamente a partir dos produtos
gasosos formados na decomposição. Os pneus são aquecidos em
20 um tubo pelos gases quentes fluindo através da camisa em
torno do tubo. Em outra modalidade o tubo tem uma região de
grade para a qual um gás de combustão é alimentado para
auxiliar na carbonização mediante aquecimento direto de gás
na interface de grade-carbono. Vapor ou CO₂ pode ser
25 alimentado à grade para formar gás de água ou reduzir o gás
para auxiliar na combustão.

O relatório de investigação n°7302 do Bureau of
Mines dos Estados Unidos revela um método de destilação
destrutiva de pneus de refugo. Foi feito um relatório dos
30 testes conduzidos sob uma variedade de condições. Produtos

sólidos, líquidos, e gasosos foram produzidos, recuperados e analisados. As quantidades dos vários produtos mostraram ser dependentes da variabilidade das temperaturas de teste na composição dos produtos líquidos e gasosos cujas
5 mudanças em temperatura também foram reportadas.

A Patente dos Estados Unidos 4.746.406 de Timmann revela um processo para o reprocessamento pirolítico de plástico, borracha, ou outros materiais de hidrocarboneto nos quais o gás de pirólise resultante é posto em um
10 estágio de esfriamento até uma temperatura exatamente acima do ponto de congelação da água e até uma pressão de aproximadamente 80 a 140 kPa (0.8 a 1.4 bar) de sobrepressão. O condensado resultante é então separado e aquecido até uma temperatura de armazenamento normal e a
15 pressão superatmosférica no condensado é reduzida para pressão atmosférica. O gás produzido desse modo compreendendo compostos de hidrocarboneto C1 a C4 é fornecido ao processo de pirólise como gás de produto especial. Um aumento substancial na proporção de compostos
20 aromáticos no gás de pirólise é reportado.

Embora os processos pirolíticos da técnica anterior possam gerar produtos reutilizáveis, o rendimento resultante dos produtos úteis pode tornar o processo economicamente inviável. O custo desses processos é
25 aumentado ainda mais quando o material de alimentação deve ser separado com base em sua composição de material.

SUMÁRIO

As modalidades exemplares da presente invenção proporcionam processos para realizar a pirólise de material
30 hidrocarbônico para produzir produto líquido contendo uma

quantidade melhorada de compostos aromáticos. Em uma modalidade o processo para realizar a pirólise de material hidrocarbônico inclui carregar um reator com um material de alimentação compreendendo material hidrocarbônico, aquecer o material de alimentação, coletar o produto a partir do reator o qual é anaeróbico em operação. Pelo menos 5% dos átomos de carbono orgânico os quais não estão presentes em um anel aromático de um composto do material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do produto.

Em outra modalidade um processo para realizar a pirólise de material hidrocarbônico inclui carregar um reator tendo um volume de pelo menos 1,7 metros cúbicos com material de alimentação que compreende material carbônico, aquecer o material de alimentação em um regime de fluxo de calor inicial que varia de aproximadamente $7 \times 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ a aproximadamente $3,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$ e coletar o produto líquido a partir do reator o qual é anaeróbico em operação.

Uma modalidade da invenção também provê um aparelho de reator para a pirólise de material hidrocarbônico, o aparelho de reator inclui um estágio superior compreendendo um recipiente com parede interna superior inclinada tendo um orifício de entrada de material superior e uma saída inferior de material, um recipiente de parede externa superior tendo um orifício superior de saída de gás e um orifício inferior de entrada de gás e circundando o recipiente de parede interna de tal modo que um espaço de condução de gás é interposto entre o recipiente de parede interna e o recipiente de parede externa; um estágio inferior compreendendo um recipiente de

parede interna inferior inclinada tendo um orifício superior de entrada de material conectado ao orifício inferior de saída de material do recipiente de parede interna superior e um orifício inferior de saída de material; um recipiente de parede externa inferior tendo um orifício superior de saída de gás e conectado ao orifício inferior de entrada de gás do recipiente com parede externa superior, e circundando o recipiente com parede interna de tal modo que um espaço de condução de gás é interposto entre o recipiente com parede interna e o recipiente com parede externa; e um aquecedor posicionado no estágio inferior. O aparelho de reator pode incluir múltiplas unidades de repetição das unidades superior e inferior mencionadas acima em um arranjo de reator do tipo em cascata ou em escada. O aquecedor pode ser posicionado em posições alternativas do reator, por exemplo, outro aquecedor pode ser acrescentado a uma ou mais das unidades de repetição intermediárias.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DO DESENHO

Modalidades exemplares da presente invenção podem ser entendidas com referência ao desenho a seguir. Os componentes nos desenhos não são necessariamente traçados em escala.

A Figura 1 é um desenho esquemático de um aparelho de reator contínuo de múltiplos estágios, de acordo com uma modalidade da invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

As modalidades da presente invenção incluem processos e sistemas para pirólise de material hidrocarbônico encontrado em refugo, por exemplo, polímeros

termoplásticos, polímeros de consolidação térmica, e misturas dos mesmos, de tal modo que eles são convertidos em produtos úteis produzindo quantidades melhoradas de compostos aromáticos.

- 5 Em uma modalidade um processo para realizar a pirólise de material hidrocarbônico inclui carregar um reator com material de alimentação compreendendo material hidrocarbônico, aquecer o material de alimentação, coletar produto a partir do reator o qual é anaeróbico em operação.
- 10 O termo "anaeróbico" aqui significa que, mediante aquecimento inicial, o reator contém menos do que aproximadamente 3% em volume de oxigênio, em uma modalidade alternativa, menos do que aproximadamente 2% em volume de oxigênio, em uma modalidade alternativa, menos do que
- 15 aproximadamente 1% em volume de oxigênio, e ainda em uma modalidade alternativa, de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% em volume de oxigênio, com base no volume interno do reator. O processo resulta em pelo menos 5%, em uma modalidade alternativa, de aproximadamente 10% a
- 20 aproximadamente 90%, em uma modalidade alternativa de aproximadamente 15% a aproximadamente 70%, e ainda em uma modalidade alternativa, de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% dos átomos de carbono orgânico os quais
- 25 material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do produto. O termo "anel aromático" é entendido por aqueles de conhecimento comum na técnica como seis átomos de carbono, ligados em um anel, e átomos de carbono que estão presentes
- 30 em um anel aromático não incluem os átomos de carbono

encontrados em cadeias pendentes e grupos funcionais os
quais são ligados ao anel aromático. Isto é, a quantidade
de anéis aromáticos presentes no produto é maior do que a
quantidade de anéis aromáticos presentes no material de
5 alimentação. O processo pirolítico de acordo com diversas
modalidades aqui descritas demonstra que misturas
aleatórias de material de alimentação contendo material
hidrocarbônico produzem novos anéis aromáticos.

A conversão da quantidade dos átomos de carbono
10 orgânico que não estão presentes nos anéis aromáticos dos
compostos do material de alimentação até a quantidade de
átomos de carbono orgânico encontrados em anéis aromáticos
de compostos da porção líquida do produto pode depender da
quantidade de átomos de carbono orgânico que não estão
15 inicialmente presentes em anéis aromáticos do material de
alimentação. Por exemplo, se o material de alimentação
contém átomos de carbono orgânico, 80% dos quais não estão
presentes em um anel aromático de um composto, então o
processo de pirólise converterá pelo menos 4% desses átomos
20 de carbono em átomos de carbono que estão presentes nos
anéis de compostos aromáticos da porção líquida do produto.
Em outro exemplo, se o material de alimentação contém
átomos de carbono orgânico, 35% dos quais não estão
presentes em um anel aromático de um composto, então o
25 processo converterá pelo menos 1,75% desses átomos de
carbono orgânico em átomos de carbono encontrados nos anéis
de compostos aromáticos encontrados no produto líquido. A
quantidade de átomos de carbono orgânico que estão
presentes nos anéis aromáticos dos compostos e aqueles que
30 não estão presentes nos anéis aromáticos dos compostos pode

ser medida pelo teste de Carbono 13 NMR o qual é bem conhecido daqueles de conhecimento comum na técnica. Os materiais de alimentação nas várias modalidades descritas acima contêm átomos de carbono orgânico, e pelo menos 20%,
5 em alguns exemplos, pelo menos 40%, e ainda em outros exemplos, pelo menos 50% dos átomos de carbono orgânico não estão presentes em anéis aromáticos do material de alimentação. Isto é, pelo menos metade dos átomos de carbono orgânico presentes no material de alimentação é
10 ligada em um arranjo que é diferente de um arranjo de ligação de anéis aromáticos. O material de alimentação pode incluir uma mistura aleatória de refugo que inclui pelo menos aproximadamente 70% em peso, alternativamente, pelo menos aproximadamente 80%, e ainda alternativamente, pelo
15 menos aproximadamente 90% de material hidrocarbônico, em que o material hidrocarbônico inclui pelo menos duas composições distintas. Em outra modalidade, o material de alimentação também pode incluir até aproximadamente 25% em peso de metal. O metal aumenta a condução de calor ao longo
20 da massa de pirolisado que aumenta a taxa de aquecimento efetiva que reduz o tempo exigido para se obter pirólise exaustiva.

Materiais hidrocarbônicos podem incluir polímeros termoplásticos tais como, por exemplo, polietileno,
25 polipropileno, poliéster, copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliamida, poliuretano, poliéteres, policarbonatos, poli(óxidos), poli(sulfetos), poliarilatos, polietercetonas, polieterimidaz, polisulfonas, poliuretanos, alcoóis polivinílicos, e
30 polímeros produzidos mediante polimerização de monômeros,

tais como, por exemplo, dienos, olefinas, estirenos, acrilatos, acrilonitrila, metacrilatos, metacrilonitrila, diácidos e dióis, lactonas, diáctos e diaminas, lactams, haletos vinílicos, ésteres vinílicos, copolímeros de bloco
5 dos mesmos, e ligas dos mesmos. Polímeros produzindo material halogenado mediante pirólise, por exemplo, cloreto de polivinil, politetrafluoroetileno, e outros polímeros halogenados, podem ser corrosivos, mas podem ser tolerados.

Materiais hidrocarbônicos também podem incluir
10 polímeros de consolidação térmica tais como, por exemplo, resinas de epóxi, resinas fenólicas; resinas de melamina; resinas de alquidi; resinas de éster vinílico; resinas de poliéster insaturado; poliuretanos reticulados; poliisocianuratos; elastômeros reticulados, incluindo, mas
15 não limitados a poliisopreno, polibutadieno, estireno-butadieno, estireno-isopreno, polímero de monômero de etileno-propileno-dieno; e misturas dos mesmos.

Material hidrocarbônico encontrado em material de refugo pode ter uma combinação de polímeros termoplásticos
20 e de consolidação térmica, por exemplo, pneus, tinta, adesivo, refugo de desfibrador automotivo (felpa), etc., e pode ser usado como material de alimentação de acordo com as várias modalidades do processo pirolítico presente. Acredita-se que outros materiais hidrocarbônicos os quais
25 podem ser utilizados incluam carvão, óleo de xisto e areias de alcatrão. Carboidratos podem estar presentes em pequenas quantidades; contudo, eles não são materiais preferidos como a porção maior do material hidrocarbônico. Em geral, átomos de carbono e hidrogênio compreendem pelo menos 55%
30 em peso do material hidrocarbônico total, em alguns casos,

pelo menos 65% em peso, e alternativamente, pelo menos 70% em peso do material hidrocarbônico total presente no material de alimentação e carregado para o processo.

A quantidade de material de alimentação carregada
5 no reator é geralmente elevada. Por exemplo, em uma modalidade o material de alimentação pode variar de aproximadamente 25 a aproximadamente 635 kg/m³, em outra modalidade de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 kg/m³, e em ainda uma modalidade alternativa de
10 aproximadamente 75 a aproximadamente 375 kg/m³. Em um processo no qual o material de alimentação é agitado, por exemplo, quando o tamanho do reator tem um diâmetro de aproximadamente 2,44m, a quantidade de material de alimentação por volume unitário do reator pode ser
15 superior. A quantidade de material de alimentação carregada no reator pode variar de aproximadamente 50 a aproximadamente 750 kg/m³, alternativamente de aproximadamente 50 kg a aproximadamente 625 kg, e alternativamente de aproximadamente 75 a aproximadamente
20 500 kg/m³. Geralmente, a quantidade ótima de material de alimentação carregada no reator variará de acordo com o tipo de material de carga e agitação, todos os quais estão relacionados à taxa de aquecimento efetiva da carga.

O volume interno do reator é maior do que
25 aproximadamente 0,0283 metros cúbicos, em uma modalidade alternativa o volume interno varia de aproximadamente 0,0850 metros cúbicos a aproximadamente 84,95 metros cúbicos, e em ainda uma modalidade alternativa, varia de aproximadamente 0,2265 metros cúbicos a aproximadamente
30 56,63 metros cúbicos. Se algum tipo de misturador interno

for utilizado, o volume interno é normalmente maior como de aproximadamente $0,0850 \text{ m}^3$ a aproximadamente $113,27 \text{ m}^3$, e freqüentemente de aproximadamente $0,2832 \text{ m}^3$ a aproximadamente $70,79 \text{ m}^3$. Embora tamanhos maiores possam ser utilizados, eles geralmente são impraticáveis devido aos custos de fabricação, considerações de engenharia, problemas de transferência de calor, e semelhante. Naturalmente, a taxa de agitação e a configuração do agitador são parâmetros que influenciam o modelo de reator ótimo. Em geral, agitação suave produzirá um leito de pirolisado tendo turbulência inferior o qual reduzirá a chance de arrastar partículas de carbono e/ou outros materiais particulados do leito para os gases pirolíticos e condensado resultante.

Embora o formato do reator possa variar um reator tendo um alto volume para área de superfície é conveniente, por exemplo, em formatos de reator que são cúbicos, retangulares e esféricos. Em outra modalidade exemplar o reator é do tipo esferóide ou tubo. Devido às altas taxas de aquecimento e temperatura, o reator é feito tipicamente de um material tendo um alto ponto de fusão, por exemplo, aço, aço inoxidável, ou liga de alta temperatura, por exemplo, Inconel.

A temperatura de aquecimento aplicada ao reator pode variar de aproximadamente 426°C a aproximadamente 1.371°C , em uma modalidade alternativa, de aproximadamente 649°C a aproximadamente 1.260°C , em ainda uma modalidade alternativa de aproximadamente 815°C a aproximadamente 1.093°C . A fonte de calor pode ser qualquer fonte convencional produzindo as temperaturas mencionadas acima e

pode incluir, por exemplo, gás natural, aquecimento elétrico, coque, e semelhante. A taxa de aquecimento pode ser constante, variável e intermitente, por exemplo.

Descobriu-se que o uso de baixas taxas de calor de entrada em grandes quantidades de material de alimentação, produz produtos que contêm aromáticos alquilados os quais são estoques de provisão desejáveis para muitas aplicações comerciais. A taxa de entrada de calor por massa unitária de material de alimentação pode variar de aproximadamente 0,232 MJ/kg/h até aproximadamente 116,2 MJ/kg/h, em outra modalidade de aproximadamente 11,62 MJ/kg/h ou menos, em outra modalidade, aproximadamente 4,65 MJ/kg/h ou menos, em uma modalidade alternativa, aproximadamente 1,16 MJ/kg/h ou menos. Foi observado que baixas taxas de entrada de calor junto com a formação de uma massa de pirolisado ou "leito de pirolisado" produz proporções de produtos, até o presente, não obtidas. Contudo, se uma taxa de aquecimento muito baixa for usada o processo pode não ser de interesse econômico, porque o tempo para pirólise exaustiva é maior do que o aplicável.

A área média de carregamento do material de alimentação na superfície aquecida do reator mediante aquecimento inicial pode variar de aproximadamente 9,0 kg/m² a aproximadamente 400 kg/m², em uma modalidade alternativa de aproximadamente 20 kg/m² até aproximadamente 375 kg/m² e em ainda outra modalidade, de aproximadamente 30 kg/m² a aproximadamente 250 kg/m². A profundidade do leito, ou espessura do material de alimentação ao longo da superfície aquecida do reator, pode ser determinada pela área média de carregamento do material de alimentação

dentro do reator. A área média de carregamento do material de alimentação considera as variações na profundidade do leito dependendo da geometria do reator.

Nas modalidades exemplares descritas acima, o reator tem profundidade suficiente para permitir a formação de uma camada de carvão pirolisado durante pirólise e também espaço superior suficiente acima do material de alimentação para permitir o escape de produtos na forma de um fluxo gasoso, pelo menos uma porção do qual pode ser condensada em uma porção líquida do produto. O volume interno do reator é consumido pelo volume do material de alimentação, o volume intersticial entre partículas do material de alimentação, e o volume superior ou "espaço superior" acima do material de alimentação (Volume Interno do Reator = Volume do Material de Alimentação + Volume Intersticial + Espaço Superior). Um espaço superior grande proporciona volume de surto adequado e reduz o risco de obstruir o movimento do produto através do sistema. O "volume livre" é definido como a soma do volume intersticial e o espaço superior (Volume Livre = Volume Intersticial + Espaço Superior). O volume livre aumenta à medida que o processo de pirólise continua a descarregar o material de alimentação para produzir produto. No aquecimento inicial, o volume intersticial normalmente diminui devido à fusão ou ao colapso do material de alimentação no aquecimento. Por exemplo, uma carga de material de alimentação contendo pneus inteiros pode desmoronar mediante aquecimento desse modo aumentando bastante o espaço superior enquanto também diminuindo o volume intersticial. O reator tem pelo menos

aproximadamente 25% de volume livre no aquecimento inicial, em algumas modalidades pelo menos 40% de volume livre no aquecimento, e em modalidade alternativa pelo menos aproximadamente 50% de volume livre no aquecimento.

5 O volume intersticial pode depender do tamanho de partícula do material de alimentação. Material de refugo volumoso usado como estoque de provisão, tal como pneus de refugo e semelhante, podem ser cortados na forma de pedaços, esferas, ou pequenas partículas. Isso é vantajoso para alimentar um reator contínuo. A natureza em pedaços do material formando um leito pirolítico também pode ser vantajosa em certas situações; por exemplo, o volume intersticial presente em uma carga de tais pedaços permite a condução térmica dentro da carga de pirolisado. Porções termoplásticas fundidas da carga assim como vapores quentes que escapam podem aumentar a transferência de calor para os pedaços, embora os pedaços tenham diminuído a área de contato com as superfícies aquecidas do reator. Contudo, em geral, a redução do tamanho das partículas do material de alimentação para menos do que aproximadamente 5 milímetros tem pouca vantagem no processo.

Uma taxa de aquecimento efetiva pode ser definida como a seguir:

$$\text{Taxa de Aquecimento Efetiva} = \frac{[(\text{BTU/h}) / \text{libras}] / \text{Tempo para Pirólise Exaustiva}}{1}$$

Por exemplo, 1.000 libras de material termoplástico aquecido em uma taxa determinada demoram tempo X para realizar a pirólise. 1.000 libras de material de consolidação térmica no mesmo reator utilizando as mesmas condições levam muito mais tempo do que o tempo X para

realizar a pirólise. O teste de determinação de alcance do Exemplo 9 descrito abaixo demonstrou que, material termicamente condutivo, (isto é, arame metálico,) + material de consolidação térmica, pode ser pirolisado em um
 5 tempo próximo a X. O tempo de diminuído para pirólise exaustiva se deve ao aumento da taxa efetiva de aquecimento causada por um bom condutor térmico, como o arame de friso e/ou de banda de rodagem.

O tempo para pirólise exaustiva começa com a
 10 evolução de produtos pirolíticos e termina com a exaustão substancial de produtos pirolíticos condensáveis. Um ponto final baseado em produtos não-condensáveis não é aplicável. Essas são definições relativas para certo controle ou padrão. Embora teoricamente imperfeita essa definição e
 15 outras definições similares podem proporcionar ainda um padrão de comparação de trabalho prático.

O processo pirolítico também pode ser descrito em termos de um fluxo de calor alternativo. Portanto, em uma modalidade o material de alimentação é aquecido em um fluxo
 20 de calor inicial por área média de carregamento de material de alimentação de menos do que aproximadamente $3,0 \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$, em uma modalidade alternativa de aproximadamente $7,0 \times 10^{-4} \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$ a aproximadamente $3,0 \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$, em modalidade alternativa de aproximadamente $0,001 \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$ a
 25 aproximadamente $1,5 \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$, e ainda em uma modalidade alternativa de aproximadamente $0,005 \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$ a aproximadamente $0,5 \text{ kW}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2$.

O processo pirolítico descrito acima pode ser realizado em pressão atmosférica ou em uma baixa pressão,
 30 por exemplo, menos do que aproximadamente 550 kPa, em

modalidade alternativa menos do que aproximadamente 350 kPa, e ainda em modalidades alternativas menos do que aproximadamente 100 kPa. A pressão se deve à geração interna de gases e pode variar à medida que prossegue a
5 reação pirolítica.

O tempo para a pirólise exaustiva começa com a evolução dos produtos pirolíticos e termina com a exaustão substancial de produtos pirolíticos condensáveis. A pirólise exaustiva é obtida quando há uma queda acentuada
10 na quantidade de produto líquido gerado, e a temperatura do vapor normalmente coincide com a queda de temperatura substancial, por exemplo, uma queda de temperatura de pelo menos 56°C dentro de um período de tempo aproximadamente 10 a 15 minutos, enquanto mantendo uma taxa de aquecimento
15 constante. Na modalidade exemplar descrita acima, a pirólise exaustiva é alcançada em aproximadamente 8 horas ou menos, em uma modalidade alternativa, aproximadamente 3 horas ou menos, em uma modalidade alternativa a partir de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas, e em
20 uma modalidade alternativa a partir de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 1 hora e meia. A porção líquida do produto coletado mediante pirólise exaustiva contém pelo menos um número de átomos de carbono orgânico de aproximadamente 5% superior presentes nos anéis aromáticos
25 em comparação com o número de átomos de carbono orgânico presentes nos anéis aromáticos do material de alimentação.

Em outra modalidade do processo pirolítico, não há catalisador acrescentado no reator. O catalisador residual, contudo, pode ser encontrado no material de
30 alimentação, tal como, por exemplo, nos polímeros

termoplásticos, nos polímeros de consolidação térmica, e misturas dos mesmos.

Nas várias modalidades do processo pirolítico descrito acima, não há gás carreador adicionado ou gás
5 diluente presente no reator. Gases carreadores, tais como, por exemplo: hélio, argônio, nitrogênio, dióxido de carbono, podem estar presentes no reator, no caso onde o reator foi purgado antes de aquecimento para reduzir a quantidade de gás oxigênio a quantidades apenas residuais,
10 por exemplo, inferior a aproximadamente 1% de oxigênio em volume do reator. O gás carreador residual presente no reator será deslocado do reator pelo fluxo de produto gasoso que se desprende durante o processo de pirólise.

Em outra modalidade o processo pirolítico inclui
15 ainda coletor um fluxo gasoso que se desprende do reator e condensar o fluxo gasoso para obter uma porção líquida do produto. Por exemplo, o reator pode incluir um fluxo de remoção de gás que tem um condensador, ou outro equipamento apropriado que condensa o fluxo gasoso em um fluxo líquido.
20 O equipamento adicional, por exemplo, trocadores de calor, instrumentação, executores catalíticos, colunas de remoção e destilação e semelhante podem ser parte de um processo integrado a jusante a partir do reator. Por exemplo, o fluxo gasoso pode ser condensado mediante esfriamento do
25 fluxo gasoso até aproximadamente 80°C ou menos, em uma modalidade alternativa até uma temperatura inferior a aproximadamente 30°C ou menos. Além disso, compostos gerados a partir do fluxo gasoso, por exemplo, gases contendo de um a quatro átomos de carbono, também podem ser
30 usados como uma fonte de calor para inflamar o reator.

O processo pirolítico de acordo com as modalidades descritas acima pode ser conduzido em um reator de lotes ou em um reator contínuo. Quando o processo de pirólise ocorre dentro de um reator contínuo de tal modo que o material de alimentação é gradualmente conduzido ao longo de um leito do reator, o leito conduzido pode ser dividido em uma pluralidade de unidades de reator cada uma das quais é tratada como uma entidade separada à medida que se desloca ao longo do leito do reator com cada unidade separada estando dentro do tamanho de volume do reator como exposto acima. Por exemplo, o volume interno do reator varia de aproximadamente 1,7 metros cúbicos a aproximadamente 113,27 metros cúbicos.

Métodos auxiliares de transferência de calor, tal como, preaquecimento, pré-secagem, recirculação, etc., que não são facilmente obtidos ou talvez não possíveis em um reator de lotes, podem ser utilizados em um processo contínuo. Será entendido por aqueles versados na técnica que as exigências de calor de um processo contínuo variarão de seção para seção, isto é, mais calor pode ser aplicado à seção inicial a qual tem o carregamento completo do material de alimentação carregado em comparação com uma seção posterior onde uma porção do material de alimentação foi pirolisada, desse modo reduzindo a área média de carregamento do material de alimentação na superfície aquecida do reator. Similarmente, em um reator de lotes, embora uma taxa constante de calor possa ser usada, o fluxo de calor para a carga aumentará à medida que a pirólise ocorre e uma área média de carregamento de um material de alimentação na superfície aquecida do reator diminui.

A formação de uma camada ou leito de pirolisado/carvão se deve ao elevado calor aplicado a uma superfície de um recipiente, essencialmente decompondo o material de alimentação e produzindo diversos produtos de pirólise. A profundidade do leito de pirolisado que se forma durante uma reação de pirólise específica variará de acordo com os parâmetros tais como taxa de aquecimento, quantidade de carga utilizada, tipo de material na carga, pressão, agitação, e semelhante. Geralmente, uma porção da camada de carvão da massa de pirolisado pode ter uma espessura que é de aproximadamente 10 cm ou menos, embora possa ser superior.

Observou-se que, para uma determinada taxa de aquecimento constante, a taxa de pirólise, isto é, a taxa na qual os produtos gasosos são desprendidos, normalmente não é constante. Taxas diferentes de pirólise e/ou tipos de produtos a partir de dentro do recipiente de pirólise podem ocorrer. Acima da temperatura de ativação inicial para um determinado sistema pirolítico, diversos platôs de taxa de produção e temperatura de produtos foram observados.

Geralmente, a presente invenção tende a produzir quantidades superiores de compostos orgânicos insaturados tais como cicloalquenos e compostos aromáticos, em comparação com os processos pirolíticos convencionais. Os produtos finais, na forma de sólido, líquido e gás, podem ser usados para aplicações comuns e convencionais. Por exemplo, o carvão a partir do processo é adequado para uso com carvão como um combustível de caldeira, e uma porção considerável dos líquidos condensáveis pode ser usada como estoques de provisão petroquímicos.

A Figura 1 é uma ilustração esquemática de um aparelho de reator para realizar o processo pirolítico de acordo com uma modalidade exemplar da presente invenção. A tremonha de alimentação 10 que alimenta o refugo de polímero a um transportador inclinado 12 o qual em sua extremidade superior alimenta o refugo para dentro de uma tremonha de alimentação 14 a partir de onde ele é alimentado a um secador rotativo 16 tendo um tubo de saída de gás de combustão 18. Uma verruma/câmara de ar 20 alimenta um recipiente de paredes duplas de múltiplos estágios, mostrado geralmente em 22. O recipiente 22 inclui um recipiente de parede interna superior 24 e um recipiente de parede externa superior 26. Há um tubo de conexão vertical superior 28 entre o recipiente de parede interna superior 24 e o recipiente de parede interna inferior 30. O recipiente de parede interna inferior 30 é circundado por um recipiente de parede externa inferior 32 e um tubo de descarga inferior 34 se estende a partir do recipiente de parede interna inferior através do recipiente de parede externa inferior até um tubo de descarga horizontal com câmara de ar 36 que descarrega carvão 38. Uma linha 40 se estende a partir do recipiente de parede interna superior 24 através do recipiente de parede externa superior para o trocador de calor 42 e então para a válvula 44 para uma linha de líquido 46 para armazenamento de produto e uma linha de gás de circuito completo 48 que se estende até a válvula 50 no recipiente de parede externa inferior 32. A linha 52 se estende a partir do recipiente de parede interna superior 24 através do recipiente de parede externa superior 26 até o trocador de calor 54. A linha 56 se

estende a partir do recipiente de parede interna inferior 30 através do recipiente de parede externa inferior 32 até o trocador de calor 58, as linhas 52 e 56 se estendem respectivamente a partir dos trocadores de calor 54 e 58
5 até uma válvula 60 que desvia o fluxo para a linha de líquido 62 que se estende até o armazenamento de produto. A linha de gás de circuito completo 64 que se estende de volta para a válvula 50 para injetar gás no queimador 51 que leva ao espaço entre o recipiente de parede externa
10 inferior 32 e o recipiente de parede interna inferior 30. Esse gás de combustão queimado-quente continua a fluir no sentido para cima entre o recipiente de parede interna superior 24 e o recipiente de parede externa superior 26 e então passando pela câmara de ar/verrumba 20 de modo a
15 aquecer o material fluindo no sentido para baixo através da câmara de ar/verrumba 20. O gás de combustão quente flui então através de 16 então para fora de 18, preaquecendo o material que chega.

A presente invenção será mais bem-entendida
20 mediante referência aos exemplos a seguir.

EXEMPLOS

Descrição de Reatores e Fontes de Calor:

O Reator I era um tubo de aço inoxidável SCH 40, 304 de 60,96 cm por 5,08 cm de diâmetro o qual foi tampado
25 nas extremidades. O reator foi aquecido com um queimador de propano tendo uma temperatura de chama de aproximadamente 982°C com um tamanho de queimador de aproximadamente 60,96 cm de comprimento e 5,08 cm de largura. O reator foi construído de duas seções de tubo conectadas a um "t"
30 central que proporcionou uma conexão para os gases de

pirolisado para o condensador. O reator continha 0,455 kg do material de alimentação e foi aquecido na taxa de 26,42 kW/kg.

O Reator II era um tubo de aço inoxidável SCH 40, 304 de 91,44 cm por 10,16 cm de diâmetro contendo dois flanges n°150 nas suas extremidades cobertos por flanges cegos n°150. Um braço lateral de 5,08 cm foi soldado ao centro do tubo de 10,16 cm para prover uma conexão para os gases de pirolisado para o condensador. O reator continha 4,545 kg do material de alimentação que foi aquecido com o mesmo queimador que o Reator I, resultando em uma taxa de aquecimento de 2,642 kW/kg.

O Reator III era um reator de aço inoxidável 304 de 1.514 litros tendo cabeças esféricas com uma seção de diâmetro de 1,22 m de esfera com raio de 1,22 m e espessura de 0,9525 cm. O invólucro do reator tinha 0,635 cm por 1,22 m de comprimento por 1,22 m de diâmetro. Esse reator foi aquecido com uma fonte de calor de propano de aproximadamente 117,15 kW em uma temperatura de aproximadamente 982°C.

Equipamento convencional padrão tal como um trocador de calor (condensador), tanque de agitação e regulador de pressão para gás de escape, foram ligados aos reatores para extrair e coletar os produtos. A pressão interna durante as reações de pirólise era baixa, geralmente na faixa de 0 a aproximadamente 35 kPa.

Todos os reatores foram purgados três vezes antes da pirólise mediante pressurização até aproximadamente sem kPa com CO₂ e então ventilados até pressão atmosférica.

30 PIRÓLISE DE MISTURAS DE POLIISOPRENO/POLIESTIRENO

Uma mistura de 50/50 (em peso) de cis-poliisopreno (borracha Natsyn® da Goodyear), contendo 96% (em peso) de cis-1,4-poliisopreno sintético, e microesferas de poliestireno claro do tipo comercial, foram adicionadas aos vários reatores.

Sumário de Observações a partir dos Exemplos 1-4

Tempo de Indução para Pirólise e Duração de Pirólise							
		Material de Alimentação			Tempo, minutos		
EXEMPLO N°	Reator		kg	libra	Para Produção de Líquido Inicial	Fim de Pirólise ¹	Aquecimento Total
1	I	PI/PS	0,455	1	13	17	30
2	II	PI/PS	4,545	10	30	80	110
3	III	PI/PS	45,45	100	21	99	120
4	IV	PI/PS	454,5	1000	27	343	370

¹Fim da pirólise é definido como tempo durante aplicação constante de calor no qual a temperatura do vapor cai para ~56°C ou mais em 10 minutos, e/ou a produção de líquido se torna mais lenta consideravelmente.

EXEMPLO 1

O Reator I foi carregado com 0,455 kg da mistura mencionada acima. O tempo de aquecimento total para pirólise exaustiva foi de 30 minutos.

15

EXEMPLO 2

O Reator II foi carregado com 4,545 kg da mistura acima. O tempo de aquecimento total para pirólise exaustiva foi de 1 hora e 55 minutos.

EXEMPLO 3

O Reator III foi carregado com 45,455 kg da mistura acima resultando em uma taxa de aquecimento de 2,58 kW/kg. O tempo de aquecimento total para pirólise exaustiva
5 foi de 2 horas.

EXEMPLO 4

O Reator III foi carregado com 454,54 kg da mistura acima produzindo uma taxa de aquecimento de 0,258 kW/kg. Após aproximadamente 6 horas e 10 minutos obteve-se
10 pirólise exaustiva.

A Tabela I mostra os compostos encontrados nos produtos líquidos produzidos por cada um dos Experimentos. Os Experimentos 1, 2, 3 e 4 se relacionam como controles uns dos outros mostrando como pirólise e seus produtos
15 variaram quando os parâmetros de tamanho e taxa de aquecimento foram mudados. A quantidade de aromáticos produzidos mostrou um aumento significativo no processo do requerente em relação àquele da técnica anterior. Acredita-se que o Experimento 3 mostre condições em ou próximas à
20 produção máxima de aromáticos.

É evidente a partir da Tabela I que vários aumentos ou diminuições inesperadas de diversos componentes do produto líquido foram obtidos assim como quantidades diferentes de compostos aromáticos totais que não são
25 sugeridos pela técnica anterior. Por exemplo, a quantidade de tolueno variou de aproximadamente 4,1 a aproximadamente 7,6 por cento em peso, a quantidade de etilbenzeno variou de aproximadamente 3,2 a 18,8 por cento, a quantidade de (1-metiletetil)benzeno, [α -metilestireno], variou de
30 aproximadamente 3,8 a 7,7 por cento, a quantidade de

estireno variou de aproximadamente 33,2 a 60,2 por cento, e a quantidade de 1-metil-4-(1-metil-etênil)-ciclohexeno [limoneno] variou de aproximadamente 11,2 a aproximadamente 21,5 por cento.

5

TABELA I**Pirólise de Poliisopreno-Poliestireno**

EXPERIMENTO	1	2	3	4
Composto	Percentagem de Pirolisado em peso			
2-buteno	0,2	0,1	0,5	0,5
3-metil-1-buteno	0,1	0,1	0,1	0,2
2-penteno	0,1	0,2	0,4	0,5
2-metil-1,3-butadieno	4,4	3,2	4,2	4,4
(1-metiletenil)ciclopropano	0,1	0,1	0,2	0,2
1-metil-1,3-ciclopentadieno	0,1	0,1	0,2	0,1
1,5-dimetilciclopenteno	0,2	0,1	0,2	0,1
2-metil-1,3-pentadieno	0,2	0,2	0,5	0,4
3-metil-1,3,5-hexatrieno	0,2	0,2	0,3	0,2
3-metil-2,4-hexadieno	0,5	0,5	0,4	0,6
2,4,4-trimetil-2-penteno	0,1	0,1	0,1	0,1
Tolueno	4,1	5,1	5,6	7,6
1,2-dimetilciclohexano	0,2	0,2	0,1	0,2
2,3-dimetil-1,4-hexadieno	0,2	0,2	0,3	0,3
C_8H_{12} insaturado aromático	0,1	0,1	0,1	0,1
Etil Benzeno	3,2	6,3	3,2	18,8
C_9H_{14} insaturado aromático	0,5	0,1	0,2	0,1
(1-metiletil)benzeno	0,3	0,7	0,6	4,9
$C_{10}H_{16}$ insaturado aromático	0,2	0,2	0,1	0,1
Estireno	54,6	51,0	60,2	33,2

1,2-dimetil benzeno	0,3	0,3	0,9	0,2
C ₁₀ H ₁₆ insaturado aromático	0,3	0,3	0,2	0,2
Propil Benzeno	0,4	0,6	0,7	0,4
(1-metiletetil)benzeno	4,3	7,1	3,8	7,7
1-metil-5-(1-metiletetil)-ciclohexeno	4,0	0,3	0,5	0,4
4-metil-1-(1-metiletetil)-ciclohexeno	0,5	0,2	0,1	0,1
1-metil-4-(1-metiletetil)-ciclohexeno	21,5	19,0	11,2	14,1
3,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]-hept-2-eno	0,3	0,4	0,1	0,6
1-metil-4-(1-metiletetil)-ciclohexeno	0,7	0,6	0,7	0,5
2,3,6-trimetil-1,5-heptadieno	0,3	0,3	0,4	0,5
1-etil-2-metil-benzeno	0,5	0,7	1,2	0,8
1-etil-3-metil-benzeno	0,1	0,1	0,4	0,1
2-etil-1,3-dimetil-benzeno	0,3	0,3	0,3	0,2
1-pentenil-benzeno	0,5	0,3	0,7	0,6
1,2,3-trimetil-benzeno	0,1	0,1	0,2	0,1

Foi inesperado que quantidades significativas de (1-metiletetil)-ciclopropano; 1-metil-1,3-ciclopentadieno, 1,5-dimetilciclopenteno; 2-metil-1,3-pentadieno; 1,2-dimetilciclohexano e, mais raramente, 3,7,7-trimetil-
5 biciclo-[4.1.0]-hept-2-eno fossem produzidos. Também estavam presentes 3-metil-2,4-hexadieno; 2,3-dimetil-1,4-hexadieno; 2,3,6-trimetil-1,5-heptadieno e 3-metil-1,3,5-hexatrieno (um cumleno); todos estavam presentes em todas as amostras. Esses dienos e trienos são os precursores
10 aparentes de muitos dos aromáticos.

Como um todo, reduções ou aumentos grandes ocorreram em diversos compostos em comparação com os métodos pirolíticos anteriores. Especificamente, a recuperação de uma alta percentagem do material de
15 alimentação como compostos aromáticos no produto líquido

difere da técnica anterior.

Os dados mostrados na Tabela III-A foram das seguintes formas: pirolisado líquido e carvão foram reportados como peso de material recuperado dividido pelo peso de material de alimentação. Gás, como declarado, é um balanço de massa/material calculado pela diferença.

TABELA III-A

Pirólise de Poliisopreno-Poliestireno

EXEMPLO	1	2	3	4
Peso de Material de Alimentação, kg [libra]	0,454 [1]	4,545 [10]	45,45 [100]	454,5 [1000]
Pirolisado Líquido em peso direto	91%	95,8%	92,0%	94,625%
Carvão em peso direto	1%	1,1%	1,7%	3,700%
Gás por diferença	8%	3,1%	6,3%	1,675%

Pode-se comparar a recuperação de estireno nos Exemplos 1-4 com o estireno presente no material de alimentação. Se todo o poliestireno no material de alimentação revertesse para estireno no produto líquido recuperado a partir da pirólise, então o peso do estireno recuperado seria igual ao peso do poliestireno carregado no material de alimentação. Esse cálculo é ilustrado abaixo com relação ao Exemplo 1.

% em peso de produto líquido = 91% (vide Tabela III-A)

% em peso de estireno no produto líquido = 54,6% (vide Tabela I)

% em peso de estireno recuperado = $91\% \times 54,6\% = 49,686\%$

% em peso de estireno esperado a partir do poliestireno no material de alimentação = 50%

Dados para Exemplos 1-4 são fornecidos abaixo na Tabela IV

TABELA IV

**Pirólise de Poliisopreno-Poliestireno com Produção de
Estireno**

Estireno tratado como uma espécie separada

EXEMPLO	1	2	3	4
Poliestireno no Material de Alimentação do Reator, kg [libra]	0,227 kg [0,5 lb]	2,273 kg [5,0 lb]	22,727 kg [50,0 lb]	227,27 kg [500,0 lb]
Estireno no Produto, % em peso	49,686%	48,858%	55,384%	31,455%
Diferença a partir de Recuperação Completa de Estireno, % em peso	-0,3140%	-1,1420%	5,3840%	-18,55%

5 O Exemplo 3 mostra mais estireno saindo do que entrando, demonstrando conversão de isopreno. Isso diverge da técnica conhecida.

 O aumento de aromáticos a partir desses experimentos pode ser calculado mediante soma do peso dos
10 compostos aromáticos detectados no produto líquido recuperado, multiplicando pela percentagem em peso de líquido recuperado e dividindo pelo peso conhecido da porção aromática do material de alimentação, isto é, poliestireno. Para ilustração, o cálculo para o Experimento
15 1 é mostrado abaixo:

Material de Alimentação Inicial = 0,454 kg

Produto Líquido, % em peso do Material de Alimentação Inicial = 91%

$0,454 \text{ kg} \times 0,91 = 0,413 \text{ kg}$

5 % em peso de Aromáticos no Produto Líquido (soma de rendimentos a partir da Tabela I) = 69,7%

Aromáticos em Peso no Produto Líquido

$0,413 \text{ kg} \times 0,697 = 0,288 \text{ kg}$

Aumento em Aromáticos = Aromáticos em Peso no
10 Produto Líquido - Peso de Aromático no material de alimentação (isto é, poliestireno)

$0,288 \text{ kg} - 0,227 \text{ kg} = 0,061 \text{ kg}$

Aumento percentual em Aromáticos = Aumento em peso/peso Inicial

15 $0,061 \text{ kg} / 0,227 \text{ kg} = 13,4\%$

Resultados dessa análise para os Exemplos 1-4 são dados na Tabela V abaixo.

Quando o teor de aromático total do produto líquido é considerado, todos os Exemplos 1-4 indicaram
20 maior percentagem em peso de materiais aromáticos no produto líquido do que no poliestireno do material de alimentação. O restante do produto líquido consistiu em compostos não-aromáticos.

TABELA V

25 **Produção Total a partir da Pirólise de Poliisopreno-Poliestireno**

Percentagem em Peso de Aromáticos no Produto Líquido

EXEMPLO	1	2	3	4
Aromáticos no Pirolisado (a partir da Tabela I)	69,7%	73,1%	78,3%	74,8%

Aromáticos Totais Recuperados, % em peso	63,4%	70,0%	72,0%	70,8%
% em peso de Aromáticos Criados	13,4%	20,0%	22,04%	20,78%

Um método adicional de demonstrar a invenção é o de considerar apenas a criação de anéis aromáticos a partir de carbonos não-aromáticos no material de alimentação. Isso distingue a invenção da técnica anterior que pode aumentar a percentagem em peso de compostos aromáticos, no produto pirolisado, mediante alquilação dos anéis aromáticos, presentes no material de alimentação. Uma ilustração de um método para realizar essa consideração é fornecida abaixo para tolueno recuperado no Exemplo 1.

10 $\text{Peso do Produto Líquido} = 0,455 \text{ kg} \times 0,91 = 0,4136 \text{ kg}$

$\text{Percentagem em Peso de Tolueno no Produto Líquido} = 4,31\%$

15 $\text{Peso do Tolueno no Produto Líquido} = 0,413 \text{ kg} \times 0,0431 = 0,01696 \text{ kg}$

$\text{Kg Mol de Tolueno Recuperado} = \text{Percentagem de Tolueno/Mol em Peso de Tolueno} = 0,01696 \text{ kg}/92 \text{ g/mol} = 1,843 \times 10^{-4} \text{ kg mol}$

20 $\text{Equivalente molar de benzeno de tolueno no produto líquido} = 1,843 \times 10^{-4} \text{ kg mol} \times \text{em peso de benzeno} = 1,843 \times 10^{-4} \text{ kg mol} \times 78 = 0,01438 \text{ kg de equivalente molar de benzeno}$

Cálculos de Amostra para Tolueno Peso Molecular 92				
Pirólise de Poliisopreno/poliestireno				
EXEMPLO	1	2	3	4

Material de Alimentação Total, kg [libra]	0,455 [1 lb]	4,545 [10 lb]	45,455 [100 lb]	454,55 1000 lb]
A - Peso líquido, kg [libra]	0,413 [0,91]	4,345 [9,58]	41,818 [92,0]	431,12 [946,25]
B - % de Tolueno (a partir da Tabela I)	4,1	5,1	5,6	7,6
E - Peso de Equivalente Molar de Benzeno, kg [libra]	0,01438 [0,0316324]	0,1883 [0,41423]	1,985 [4,3648]	27,71 [60,9714]

Cálculos similares foram realizados para cada espécie aromática (vide Tabela II) e o resultado da soma é reportado como Equivalente Molar de Benzeno. Alternativamente, a soma de todo E é o Equivalente Molar de Benzeno. Um valor de Equivalente Molar de Benzeno esperado pode ser calculado para o Exemplo 1 que contém 0,2272 kg de poliestireno:

$$0,2272 \text{ kg de poliestireno} / 104 \text{ g/mol} = 2,185 \times 10^{-3} \text{ kmol de estireno}$$

$$2,185 \times 10^{-3} \text{ kmol de estireno} \times 78 \text{ g/mol de benzeno} = 0,1704 \text{ kg}$$

Equivalente Molar de Benzeno

O aumento de anéis aromáticos Bz. Eq. é simplesmente o aumento percentual entre o valor esperado e

o valor de teste real; por exemplo, no Exemplo 1:

$$100\% \times (0,47202 \div 0,375 - 1) = 25,872\% \text{ de aumento}$$

TABELA VI

Gráfico de Equivalência de Benzeno				
EXEMPLO	1	2	3	4
Entrada de estireno, kg [libras]	0,227 kg [0,5 lb]	2,273 kg [5,0 lb]	22,727 kg [50,0 lb]	227,27 [500,0 lb]
Equivalente Molar de Benzeno valor esperado, kg [libras]	0,1704 [0,375]	1,704 [3,75]	17,04 [37,50]	170,4 [375,0]
Equivalente Molar de Benzeno valor de teste, kg [libras]	0,2146 [0,47202]	2,432 [5,3512]	24,404 [53,6888]	237,639 [522,8058]
Aumento de Anéis Aromáticos Bz. Eq. % em peso	25,872%	42,699%	43,170%	39,415%

O aumento no peso de espécie aromática não se
 5 deve, em geral, à alquilação dos anéis aromáticos
 existentes, porém mais propriamente a um aumento no número
 de anéis aromáticos. Alguma alquilação/rearranjo/disrupção
 dos anéis aromáticos preexistentes certamente ocorre;
 contudo, é inegável que uma característica geral da
 10 invenção é que novos anéis aromáticos são formados
 utilizando isopreno como um material de partida. O aumento

percentual de anéis aromáticos é substancial, de até 43% em peso, que definitivamente excede os valores reportados na técnica conhecida. É o grande aumento no número de anéis aromáticos, não a alquilação dos anéis existentes, que mostra na realidade o contrário da técnica conhecida.

PIRÓLISE DE PNEUS DE REFUGO

Várias quantidades de pneus de refugo como mostrado na Tabela VIII foram adicionadas aos vários reatores. O tamanho do reator, as temperaturas de aquecimento, a taxa de entrada de calor, purgação inicial com CO₂ e semelhante são idênticos como mostrado acima com relação aos Reatores I-III. Os Reatores nos Exemplos 5-8 foram carregados com pneus cortados que não continham arame de friso nem arame de cinta. O Reator III no Exemplo 9 foi carregado com pneus de refugo inteiros. A abertura de enchimento do reator limitou os pneus àqueles com tamanho de aro menor do que 14 polegadas. Observações experimentais são resumidas na Tabela VIII.

TABELA VIII

Sumário dos Dados a partir dos Exemplos 5-9							
Tempo de Indução para Pirólise e Duração da Pirólise							
		Material de Alimentação			Tempo, minutos		
EX.	Reator		kg	libra	Para Prod. Líq. Inicial	Fim da Pirólise ¹	Aquecimento Total
5	I	Apara ² de Pneu	0,455	1	12	14	26

6	II	Apara ² de Pneu	4,545	10	38	67	105
7	III	Apara ² de Pneu	45,455	100	35	115	150
8	III	Apara ² de Pneu	454,5	1000	80	>>520 ⁴	>>600 ⁴
9	IV	Pneu, Inteiro ³	136,4	300	NM	NM	~150-200

NM = Não Medido

¹Fim da pirólise é definido como tempo no qual cai a temperatura do vapor ~37,8 °C (100°F) em 10 minutos, e/ou a produção líquida fica consideravelmente mais lenta.

5 ²Pneus cortados sem arame de friso ou cinta. Tamanho médio 2 cm.

³Pneus inteiros de 33,02 a 35,56 cm (13 e 14 polegadas) com arame de friso e cinta intacto.

10 ⁴Pirólise não levada até o Fim da Pirólise devido ao tempo excessivo do experimento.

O Exemplo 9 foi realizado como teste de determinação de alcance antes de executar o Exemplo 8 para estimar a quantidade de propano que seria exigida para o teste de 454,5 kg. O Reator III foi carregado com 136,36 kg
15 de pneus inteiros, que incluía arame de friso e de cinta, que foram pirolisados. A taxa de aquecimento foi de 0,86 kW/kg. O teste prosseguiu com velocidade inesperada, aproximadamente 2 horas. Nenhum dado foi coletado em tempo para o primeiro produto líquido, tempo para fim da pirólise
20 ou composição de líquido.

Posteriormente, foi realizado o teste de 454,5 kg em pneus, utilizando o material de alimentação de pneus

cortados sem arame. Pirólise exaustiva não pôde ser realizada em um tempo razoável isto é, superior a 10 horas. O teste terminou devido ao esgotamento de combustível, embora 5 a 10 cm³/min de produto líquido estivessem sendo produzidos. A massa de pirolisado recuperado, 324,77 kg estava em uma condição em camadas semelhante à cebola consistindo em um invólucro externo carbonizado de 103,64 kg, uma camada semelhante a asfalto intermediária fundida de 58,41 kg, e um núcleo interno de 143,18 kg, que tinha sido encapsulado pela camada de asfalto. A temperatura máxima experimentada no núcleo foi tão moderada que a corda do pneu não desenrolou (destorceu). A falha em conduzir calor para o núcleo dos 454,5 kg de material de alimentação de pneu cortado, que estava livre de arame de friso ou cinta, foi tão inesperada quanto a encapsulação completa do centro da massa.

TABELA II**Pirólise de Pneu**

EXEMPLO	4	5	6
<i>Composto</i>	<i>Porcentagem de Pirolisado em Peso</i>		
Etil benzeno	5,9	10,0	10,0
Benzonitrila	1,4	2,8	2,0
(1-metiletenil)benzeno	2,5	1,0	2,9
Estireno	10,1	5,1	6,3
Xilenos	1,6	2,0	4,3
Propil benzeno	1,2	1,6	1,4
Etilmetil benzeno	2,0	3,7	4,2
Trimetil benzeno	1,9	2,1	3,4
2-etil-1,3-dimetil benzeno	0,9	1,5	1,3

Benzeno	5,9	6,5	6,7
Tolueno	11,1	14,3	13,5
4-Metil-1-Penteno	0,8	0	0
1-Buteno	1,9	0,3	0,3
3-Metil-1-Buteno	0,8	0	0
2-Penteno	1,1	0,6	0,7
Ciclopenteno	0,4	0,4	0,5
3-Metil-1,3-Butadieno	3,8	1,8	1,6
3,3 Dimetil Ciclobuteno	0,9	0,9	1,0
1,3-Butadieno	0,4	0	0
Ciclohexeno	1,1	0	0
4-Metil Ciclopenteno	1,3	1,2	1,6
3-Metil-2,4-Hexadieno	0,6	1,2	1,1
1,3,5-Hexatrieno	0	0,3	0,4
1,4-Ciclohexadieno	0,4	0	0
1,2-Dimetilciclohexano	0,5	0,5	0,5
3,3-Dimetil-1-Buteno	1,1	0	1,2
2,4-Hexadieno-1-OL	0,7	0,8	0,8
5-Metil-1,4-Hexadieno	1,2	1,3	1,1
3-Penteno-2-ona	1,1	0	0
3,4,4-Trimetil-2-Penteno	0	1,0	1,2
Heptil éster do ácido fórmico	1,4	0	0
Heptano	0,6	0,9	0,8
2-Metil-1,4-Hexadieno	1,5	0	0
2-Cloro-2-Metil Propano	1,1	1,0	1,2
4-Etenilciclohexeno	3,0	2,6	2,6
Etenilciclohexeno	0,6	0,6	0,5
1-Cloroheptano	0,5	0	0
2-Octeno	0	0	0,4

1-Octeno	0,5	0	0
1-Metil-4-(1-Metiletetil)Ciclohexeno	15,9	15,0	7,7
1-Butil-2-Etilciclopropano	0,6	0,9	0,5
1,7,7-Trimetilbicyclo[2,2,1]-Hept-2-eno	3,3	4,2	0
2,3,6-Trimetil-1,5-Heptadieno	1,2	1,7	1,3
1,2,3-Trimetilciclopropano	0,7	0	0
3-Cloro-1-Propil-Ciclohexano	0,4	0	0
2,2,4-Trimetil-3-Penteno-1-ol	0,9	1,1	0
2-Dimetilciclohexeno	1,1	1,4	1,3
2,4,4-Trimetil-1-Penteno	0,6	0,5	0,3

Como indicado pela Tabela II, a pirólise de borrachas de refugo produziu uma quantidade significativa de compostos aromáticos. Visto que os pneus de refugo constituem o principal produto de refugo dos Estados Unidos, a presente invenção tem um grande potencial na redução de amontoamento de estoque de tais pneus e transformação dos mesmos em um recurso útil.

Como a composição exata do material de alimentação de pneu não era conhecida, isto é, a proporção de aromáticos versus não aromáticos do material de alimentação não era conhecida, a produção de materiais aromáticos pelo processo da invenção foi comparada com um exemplo conhecido da técnica anterior. Investigação n°7302 do Bureau of Mines dos Estados Unidos informa que a pirólise de pneu produziu em média 128,3 litros de aromáticos por tonelada (vide página 10, Heavy Oils). Suponha uma densidade de 0,9 para o óleo aromático, um dado generoso. Então, 0,9 vezes 8 libras/galão é igual a 7,2 libras/galão vezes 33,9 galão/tonelada que é igual a 244,08 libras/tonelada de aromáticos. 244,08 dividido por 2000 é

igual a 12,2%, de produção média de aromática em peso.

Cálculos similares àqueles discutidos acima (vide Tabela V) foram realizados para os valores medidos para os Exemplos 5, 6 e 7 (Vide Tabela III-B). Uma comparação desses resultados mostrando a produção total de compostos aromáticos é reportada na Tabela III-C junto com o valor calculado acima para o estudo do Bureau of Mines. Rendimentos para os exemplos desta invenção são aproximadamente o dobro daqueles obtidos no estudo do Bureau of Mines.

Tabela III-B

Pirólise de Pneu

EXEMPLO	5	6	7	8
Material de Alimentação, kg [libras]	0,454 [1]	4,545 [10]	45,45 [100]	545,5 [1000]
Pirolisado Líquido em peso direto	46%	38,6%	41,5%	NA
Carvão em peso direto	38%	50,6%	44,5%	NA
Gás por diferença	16%	10,8%	14,0%	NA
Aromáticos no Pirolisado (Tabela II)	43,0%	52,5%	56,0%	NA

Tabela III-C

EXEMPLO	5	6	7	Bureau of Mines dos EUA
% de Aromáticos em peso	19,78%	20,27%	23,24%	12,2%

Será considerado que um processo para realizar pirólise de hidrocarboneto e particularmente refugo de plástico ou borracha foi descrito no qual há uma quantidade aumentada de aromáticos no material de saída em comparação

com os materiais de entrada. Deve ser considerado que o processo foi descrito para realizar pirólise de estoque de provisão de polímero com uma grande variedade de polímeros incluindo borrachas, tal como felpa e pneus de automóveis, e plástico incluindo gabinetes de computador, disquetes e placas de circuito assim como tintas, corantes, adesivos e quantidades limitadas de polivinilcloreto podem ser incluídos no estoque de provisão. Conseqüentemente, um processo robusto está disponível de modo que operações de manejo de estoque de provisão e de pré-separação, dispendiosas podem ser eliminadas ou minimizadas.

Embora a presente invenção tenha sido descrita em conexão com as modalidades preferidas das diversas figuras, deve ser entendido que outras modalidades similares podem ser usadas ou modificações e adições podem ser feitas na modalidade descrita para realizar a mesma função da presente invenção sem se desviar da mesma. Portanto, a presente invenção não deve ser limitada a qualquer modalidade única, porém, mais propriamente considerada no espírito e escopo de acordo com a recitação das reivindicações anexas.

Tabela VII

Dados de Taxa de Aquecimento/Queima					
Para Poliestireno-Poliisopreno e Pneus					
EXEMPLO	1,5	2,4	3,5	9	6,8
A Taxa de Queima, kW	12,01	12,01	117,15	117,15	117,15
BTU/h	41.000	41.000	400.000	400.000	400.000
B Material de Alimentação de					
Polímero, kg	0,455	4,545	45,455	136,364	454,545
libra	1	10	100	300	1000

C Peso do Reator, kg	4,55	45,45	681,80	681,80	681,80
	libra	10	100	1500	1500
D kW/kg _{load}	26,42	2,64	2,58	0,86	0,26
	BTU/libra _{load} •hora	41000	4100	4000	1333
E kW/kg _{total}	2,399	0,240	0,161	0,143	0,103
	BTU/libra _{total} •hora	3727	373	250	222
F Área Aquecida, m ²	0,05	0,15	1,21	1,21	1,21
	pé ²	0,52	1,57	13,00	13,00
G Carga de Polímero, kg/m ²	9,34	31,15	37,64	112,91	375,66
	libra/pé ²	1,91	6,37	7,69	23,08
H kW • m ² /kg ²	2,82709	0,08481	0,06848	0,00761	0,00069
	(BTU/lb _{load} •h) / (lb _{load} /pé ²)	21467,55	644,03	520,00	57,78
I (kW/kg _{total}) / (kg _{load} /m ²)	0,25678	0,00771	0,00428	0,00127	0,00027
	(BTU/lb _{total} •h) / (lb _{load} /pé ²)	1951,595	58,548	32,500	9,630
J Fluxo de calor kW/m ²	246,85	82,28	97,00	97,00	96,82
	BTU/pé ² •hora	78304	26101	30769	30769

$$D = A/B$$

$$E = A/(B+C)$$

$$G = B / F$$

$$H = D / G$$

$$I = E / G$$

$$J = D \cdot G$$

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para realizar pirólise de material hidrocarbônico caracterizado por compreender as etapas de:

carregar um reator, tendo um volume de pelo menos
5 1,7 metros cúbicos, com material de alimentação compreendendo material hidrocarbônico;

aquecer o material de alimentação em uma taxa de entrada de calor que varia de 0,25 kW/kg a 27 kW/kg;

coletar produto a partir do reator;

10 em que o reator é anaeróbico em operação, o gás do reator contendo menos do que 3% em volume de oxigênio no aquecimento inicial; e

em que pelo menos 5% dos átomos de carbono orgânico que não estão presentes em um anel aromático de um composto
15 do material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do produto.

2. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 40% dos átomos de carbono orgânico do material de alimentação
20 são átomos de carbono não presentes em anéis aromáticos.

3. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a área média de carregamento do material de alimentação na superfície aquecida do reator no aquecimento inicial varia
25 de 9,0 kg/m² a 400 kg/m².

4. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de alimentação é aquecido em um fluxo de calor inicial que varia de 7×10^{-4} kW•m²/kg² a 3,0 kW•m²/kg².

30 5. Processo pirolítico, de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reator tem pelo menos 25% de volume livre no aquecimento inicial.

6. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o período
5 de tempo para aquecimento é de seis horas ou menos.

7. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de alimentação compreende substancialmente pelo menos 70% em peso de material hidrocarbônico.

10 8. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender adicionalmente agitar o material de alimentação durante aquecimento.

9. Processo pirolítico, de acordo com a
15 reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o material de alimentação tem um tamanho médio de partícula de 15 cm ou menos.

10. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender
20 adicionalmente:

coletar produto na forma de um fluxo gasoso a partir do reator; e

condensar o fluxo gasoso para obter a porção líquida do produto.

25 11. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por compreender adicionalmente esfriar o fluxo de líquido até uma temperatura de 80 °C ou menos.

12. Processo pirolítico, de acordo com a
30 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

a área média de carregamento do material de alimentação na superfície aquecida do reator no aquecimento inicial varia de $9,0 \text{ kg/m}^2$ a 400 kg/m^2 ;

o material de alimentação é aquecido em um fluxo
5 de calor que varia de $7 \times 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ a $3,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$; e

em que pelo menos 10% dos átomos de carbono orgânico que não estão presentes em um anel aromático de um composto do material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do
10 produto.

13. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que:

o processo é contínuo;

o reator compreende uma pluralidade de unidades
15 de reator, cada uma da pluralidade de unidades de reator tendo um volume interno que varia de 1,7 metros cúbicos a 114 metros cúbicos; e

o material de alimentação tem um tamanho médio de partícula de 15 cm ou menos.

20 14. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do material de alimentação ser aquecido em uma taxa de fluxo de calor inicial que varia de $7 \times 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ a $3,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$.

15. Processo pirolítico, de acordo com a
25 reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a área média de carregamento do material de alimentação no reator no aquecimento inicial varia de 20 kg/m^2 a 300 kg/m^2 .

16. Processo pirolítico, de acordo com a
30 reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a taxa de aquecimento para o reator varia de $0,3 \text{ kW/kg}$ a 25 kW/kg .

17. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 8 ou 16, caracterizado pelo fato de que o processo pirolítico é contínuo.

18. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o reator compreende uma pluralidade de unidades de reator, cada uma da pluralidade de unidades de reator tendo um volume interno que varia de 1,7 metros cúbicos a 114 metros cúbicos.

19. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que pelo menos 5% dos átomos de carbono orgânico que não estão presentes em um anel aromático de um composto do material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do produto.

20. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o reator tem pelo menos 40% de volume livre no aquecimento.

21. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1 ou 20, caracterizado pelo fato de que não há catalisador adicionado no reator.

22. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1 ou 21, caracterizado pelo fato de que não há gás carreador adicionado presente no reator.

23. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o período de tempo para aquecimento é de três horas ou menos.

24. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1 ou 22, caracterizado pelo fato de que o material hidrocarbônico compreende compostos selecionados

do grupo que consiste em: polímeros termoplásticos, polímeros de consolidação térmica e misturas dos mesmos.

25. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1 ou 23, caracterizado pelo fato de que o material de alimentação compreende pelo menos 70% em peso de material hidrocarbônico.

26. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o material de alimentação compreende, em peso, de 5% a 95% de polímero de consolidação térmica e de 95% a 5% de polímero termoplástico.

27. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que:

uma área média de carregamento do material de alimentação na superfície aquecida do reator no aquecimento inicial, varia de 20 kg/m² a 300 kg/m²; e

o material de alimentação é aquecido em uma taxa de calor que varia de 0,25 kW/kg a 27 kW/kg.

28. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que pelo menos 10% dos átomos de carbono orgânico que não estão presentes em um anel aromático de um composto do material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do produto.

29. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1 ou 28, caracterizado pelo fato de que o material de alimentação compreende até 25% em peso de metal.

30. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que a pressão

interna do reator é inferior a 550 kPa.

31. Processo pirolítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o gás do reator contém menos que 3% em volume de oxigênio durante o processo de pirólise.

32. Aparelho de reator para realizar pirólise de material hidrocarbônico caracterizado por compreender:

um estágio superior compreendendo:

um recipiente de parede interna superior inclinada tendo um meio de entrada de material superior e uma saída de material inferior;

um recipiente de parede externa superior tendo um meio de saída de gás superior e meio de entrada de gás inferior e circundando o recipiente de parede interna de tal modo que um espaço de condução de gás é interposto entre o recipiente de parede interna e algum recipiente de parede externa;

um estágio inferior compreendendo:

um recipiente de parede interna inferior inclinada tendo um meio de entrada de material superior conectado ao meio de saída de material inferior do recipiente de parede interna superior e um meio de saída de material inferior;

um recipiente de parede externa inferior tendo um meio de saída de gás superior e conectado ao meio de entrada de gás inferior do recipiente de parede externa superior e circundando o recipiente de parede interna de tal modo que um espaço de condução de gás é interposto entre o recipiente de parede interna e o recipiente de parede externa; e

um aquecedor posicionado no estágio inferior.

33. Aparelho de reator, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que um meio de condução de gás se estende do recipiente de parede interna superior até o aquecedor, e um meio de condução de gás se estende do recipiente de parede interna inferior para o aquecedor.

34. Aparelho de reator, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato de que o recipiente de parede interna superior e o recipiente de parede interna inferior são inclinados em direções opostas.

35. Aparelho de reator, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que compreende um segundo aquecedor.

36. Aparelho de reator, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que:

uma linha (40) se estende a partir do recipiente de parede interna superior (24) através do recipiente de parede externa superior (26) até um trocador de calor (42), então até uma válvula (44), e então até uma linha de líquido (46) para armazenamento de produto, e uma linha de gás de circuito completo (48) que se estende até a válvula (50), e

uma linha (56) se estende a partir do recipiente de parede interna inferior (30) através do recipiente de parede externa inferior (32) até o trocador de calor (58), então até uma válvula (60), e então até uma linha de líquido (62) para armazenamento de produto, e uma linha de gás de circuito completo (64) que se estende até a válvula (50).

37. Aparelho de reator, de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato de que a linha de gás de circuito completo (64) se estende até a válvula (50) para injetar gás em um queimador (51).

5 38. Aparelho de reator, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que a câmara de ar/verrumba (20) alimenta o recipiente.

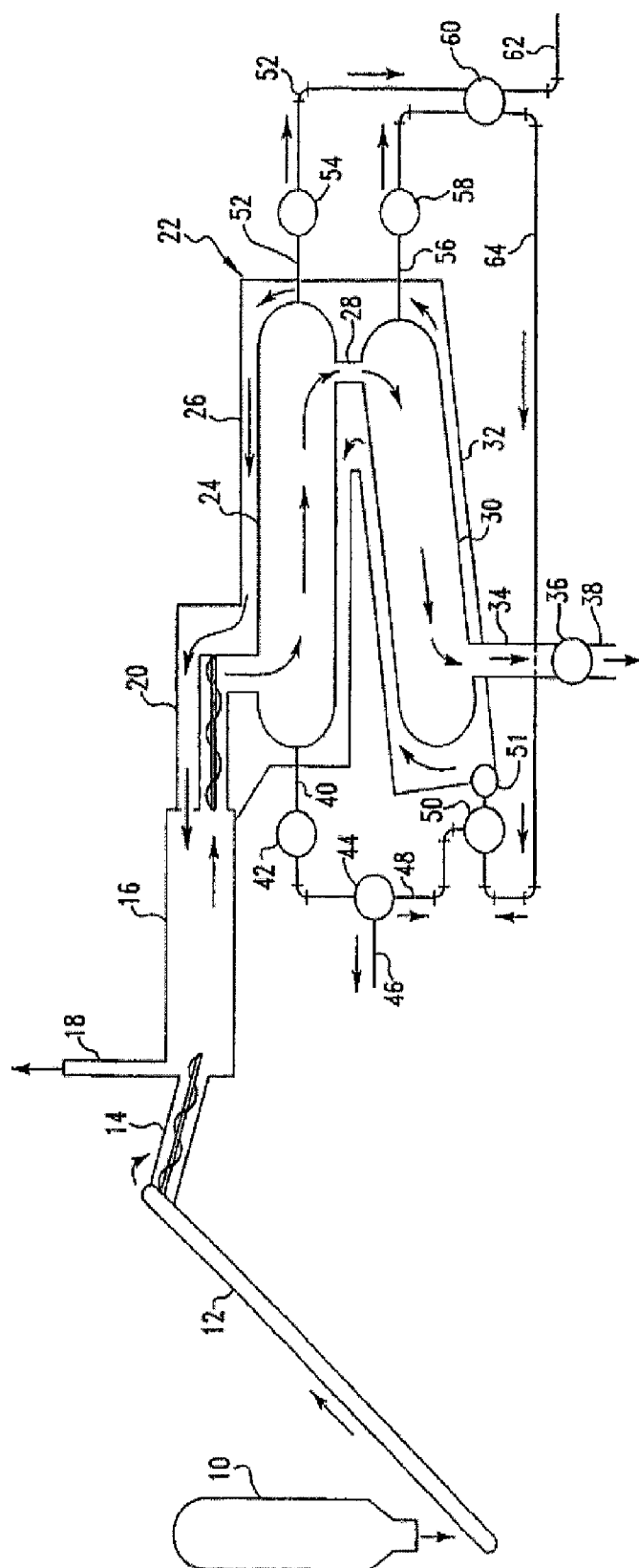


FIG. 1

**PROCESSO E APARELHO DE REATOR PARA REALIZAR A PIRÓLISE DE
MATERIAL HIDROCARBÔNICO**

São providas diversas modalidades de um processo para realizar a pirólise de material hidrocarbônico. Em uma
5 modalidade o processo para realizar a pirólise de material hidrocarbônico inclui carregar um reator com um material de alimentação compreendendo material hidrocarbônico, aquecer o material de alimentação, e coletar produto líquido a partir do reator o qual é anaeróbico em operação. Pelo
10 menos 5% dos átomos de carbono orgânico os quais não estão presentes em um anel aromático de um composto do material de alimentação estão presentes em um anel aromático de um composto em uma porção líquida do produto.