Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

(11) **MX 2011012946 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **02/04/2012**

(22) Fecha de presentación: **02/12/2011**
(21) Número de solicitud: **2011012946**

(51) Int. Cl:

C10B 53/07	*(2006.01)*
C08K 3/04	*(2006.01)*
C08L 21/00	*(2006.01)*
C09C 1/48	*(2006.01)*
C10B 47/18	*(2006.01)*
C10G 1/10	*(2006.01)*

(86) Número de solicitud PCT: **FR 10/51055**
(87) Número de publicación PCT: **WO 2010/139888 (09/12/2010)**

(30) Prioridad(es): **02/06/2009 FR 0953628**

(71) Solicidante:
ALFYMA INDUSTRIE
17 avenue Christian Doppler F-77700 Bailly-Romainvilliers FR

(72) Inventor(es):
STANISLAW BUDZYN
44, rue Moniuszki Cracovie PL-31-523 PL
VICTOR IWANICKI
ANDRZEJ SUMARA
WIESLAW ZMUDA
CHRISTIAN D ' EMAL

(74) Representante:
FRANCISCO JAVIER UHTHOFF ORIVE.*
Hamburgo No. 260 Distrito Federal 06600 MX

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACION DE GRANULADOS DE CAUCHO PARA PRODUCIR CARBONIZADO SEMI-ACTIVO Y PLASTIFICANTE.**

(54) Title: **RUBBER GRANULATE CONVERSION PROCESS FOR PRODUCING A SEMI-ACTIVE CARBONIZED SUBSTANCE AND A PLASTICIZER.**

(57) Resumen

La presente invención se refiere a un procedimiento de transformación de granulados de caucho, que comprende las etapas que consisten en: a) realizar una pirolisis de los granulados de caucho a una temperatura comprendida entre 400 y 500°C en presencia de agua para obtener el carbonizado y una fase gaseosa, b) recuperar el carbonizado obtenido al momento de la etapa precedente. La invención se refiere igualmente a los productos provenientes del proceso de transformación y su utilización.

(57) Abstract

The present invention relates to a rubber granulate conversion process comprising steps consisting in: a) pyrolysing the rubber granulates at a temperature between 400 and 500Â°C in the presence of water, to obtain a carbonized substance and a gaseous phase; and b) recovering the carbonized substance obtained during the previous step. The invention also relates to the products resulting from the conversion process and to the use of said products.

PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACION DE GRANULADOS DE CAUCHO PARA PRODUCIR CARBONIZADO SEMI-ACTIVO Y PLASTIFICANTE

Descripción de la Invención

La invención se refiere a un procedimiento de transformación de granulados de caucho, principalmente provenientes de la trituración de neumáticos usados, que permite la producción de carbonizado y eventualmente de plastificante, que pueden ser utilizados en las mezclas que sirven para fabricar piezas de caucho.

La industria del caucho genera cantidades importantes de desechos de producción y de utilización. La forma final y los parámetros de explotación de los productos son obtenidos durante el proceso irreversible de vulcanización. Por esta razón, el reciclamiento de los objetos de caucho necesita operaciones costosas, que exigen demasiado tiempo y trabajo.

En general, los materiales reciclados poseen propiedades físicas y mecánicas inferiores y no son competitivos con relación a las materias primas de caucho de origen. Por esta razón, los desechos de caucho constituyen un problema serio tanto en el plano económico como en el plano ecológico.

La escala de este problema puede ser estimada sobre la base de la producción de la industria del caucho que es de

aproximadamente 35 millones de toneladas al año. Durante más de 150 años han sido proporcionados ensayos de reciclamiento de desechos de caucho. Hoy en día después de muchos años de elaboración de tecnologías adecuadas para su eliminación, queda un problema importante en la industria del caucho. Desde el punto de vista de la protección del ambiente, el reciclamiento de los neumáticos es una apuesta importante puesto que éstos representan 60 a 70 % de la producción de la industria del caucho.

Los neumáticos usados pueden ser quemados (por ejemplo en las cementeras, fábricas de pastas y de papel, calentadores industriales). Éstos pueden igualmente ser triturados mecánicamente para obtener residuos de caucho, material textil y chatarra. Entre ellos, los residuos de caucho, de acuerdo a su tamaño granulométrico llevan los nombres de polvillo o granulados, el polvillo tiene un diámetro medio inferior a 2 mm, y el granulado tiene un diámetro medio de 2 a 10 mm. Los granulados de caucho pueden ser utilizados principalmente en los revestimientos deportivos, aislantes de ruidos, etc. El polvillo puede ser utilizado en revestimientos de ciclopistas, hormigones aislantes, etc. El granulado de caucho tiene la ventaja de presentar una proporción elevada de caucho (de acuerdo a las especificaciones, por ejemplo de 98%). Es muy ventajoso utilizar el granulado de caucho, en la medida donde su precio

de venta sea poco elevado, y que éste tenga por otra parte muy pocas salidas sobre la marcha.

La pirolisis de los neumáticos es uno de los métodos desarrollados para tratar los neumáticos usados. Los productos de pirolisis son por una parte gases a alta temperatura (superior a 600 °C), que son en general quemados para recuperar energía disponible, y por otra parte un residuo sólido con fuerte proporción de carbono, que es ya sea puesto en descarga o bien es utilizado como carbón.

En ciertos procedimientos recientes, una parte de los gases de pirolisis es condensada para obtener aceites pirolíticos que pueden servir de carburante, o ser mezclados con el gasóleo. No obstante, el residuo sólido está a menudo contaminado con compuestos (textiles, chatarra, arenas, cargas minerales de caucho), lo que reduce su valor y vuelve a poner en tela de juicio la rentabilidad del proceso.

La pirolisis del caucho es efectuada a temperaturas elevadas, en general netamente superiores a 500 °C, como en los documentos US 4,588,477 o BE 820012. La pirolisis a presión reducida permite reducir la temperatura de la pirolisis, como se explica por ejemplo en los documentos US 2003/0079664 o US 5,229,099. No obstante, estos procedimientos de pirolisis del caucho no permiten obtener un residuo sólido directamente utilizable. En efecto, el residuo sólido obtenido presenta las características de un

carbón no activo, que presenta un poder reforzador inexistente cuando éste es utilizado como adyuvante en las mezclas de caucho.

Existen procedimientos de pirolisis realizados a partir de granulados de caucho como materia prima. De este modo, la solicitud internacional WO02/38658 describe un procedimiento de transformación de granulados de neumáticos mediante pirolisis en un intervalo de temperatura de 400 a 950 °C, de preferencia de 500 a 750 °C. No obstante, incluso si el procedimiento descrito pone en operación granulados de caucho, el documento WO'658 no precisa que la pirolisis sea efectuada en presencia de agua. De este modo, el residuo sólido obtenido en el documento WO02/38658 no es descrito como directamente valorizable en la industria del caucho.

Los inventores han descubierto de manera sorprendente que cuando la pirolisis de los granulados de caucho es efectuada en condiciones específicas, principalmente a baja temperatura y en presencia de agua, todos los productos provenientes de la pirolisis son directamente valorizables, principalmente en la industria del caucho.

Al conocimiento de los inventores, únicamente la solicitud internacional WO 2003/91359 menciona la valorización del residuo sólido proveniente de la pirolisis. Este residuo sólido puede ser utilizado como constituyente

activo de mezclas para la fabricación de piezas de caucho. No obstante, el procedimiento de pirolisis pone en operación desechos de neumáticos y da como resultado desde luego productos poco interesantes en términos de valorización, puesto que el residuo sólido obtenido no tiene una pureza suficiente para ser utilizado sin purificación previa en la industria del caucho.

Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un procedimiento de transformación de granulados de caucho.

De acuerdo a un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de transformación de los granulados de caucho en un carbonizado, que comprende las siguientes etapas:

a) realizar una pirolisis de los granulados de caucho a una temperatura comprendida entre 400 y 500 °C introduciendo agua líquida en el curso de la pirolisis con lo cual son obtenidos el carbonizado y una fase gaseosa,

b) recuperar el carbonizado obtenido al momento de la etapa a).

El procedimiento permite ventajosamente transformar los granulados de caucho en productos directamente valorizables. Por "valorizable", se entiende que ninguna purificación (diferente de aquellas indicadas en la presente solicitud, específicamente la separación de la fase acuosa)

de los productos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo a la invención, no es necesario para poder utilizarlos.

El término "pirolisis", es utilizado en su significado más clásico, específicamente la descomposición química de los granulados de caucho por acción del calor en una atmósfera deficiente en oxígeno. En la práctica, se reduce al mínimo la introducción de oxígeno, de aire, o de cualquier gas que contenga oxígeno al momento de la pirolisis. La pirolisis no obstante no es forzosamente efectuada en atmósfera inerte (bajo nitrógeno, argón por ejemplo). Es suficiente simplemente con limitar o impedir un aporte de aire al momento de la pirolisis, para limitar el aporte de oxígeno.

Por "granulados de caucho", se designan en general los fragmentos de caucho que tienen un tamaño de 2 mm a 10 mm, principalmente de 3 mm a 9 mm, de preferencia de 4 mm a 8 mm y una pureza en caucho en general superior a 95%, de preferencia superior a 98%. En particular, el granulado de caucho puesto en operación en la invención está exento de partículas de hierro. En general, el granulado de caucho proviene de la trituración de neumáticos, de banda transportadora de caucho o de piezas de caucho.

El procedimiento de acuerdo a la invención es realizado introduciendo agua líquida en el curso de la

pirolisis. El procedimiento se distingue de este modo de los procedimientos del estado de la técnica donde el vector térmico al momento de la pirolisis es el vapor de agua sobrecalentada. El agua es introducida en el recinto de pirolisis bajo la forma líquida, a una temperatura inferior a 100°C. La temperatura al momento de la pirolisis está comprendida entre 400 y 500 °C, el agua se transforma en vapor de agua al momento de la pirolisis, este vapor de agua es entonces uno de los componentes de la fase gaseosa. La transformación del agua líquida en vapor de agua consume energía térmica. En el marco de la invención, el agua no es introducida para proporcionar el calor necesario para la pirolisis.

Los inventores ha descubierto de manera sorprendente que la introducción de agua líquida al momento de la pirolisis permite obtener productos de pirolisis (carbonizado, aceite pesado), de mejor calidad y directamente valorizables. En particular, el procedimiento permite obtener un carbonizado que tiene las propiedades requeridas, que presenta principalmente un poder reforzador que permite su utilización como adyuvante en las mezclas de caucho, principalmente para la preparación de mezclas maestras para la industria del caucho.

Sin pertenecer estar ligado a una teoría particular, la introducción de agua líquida en el curso de la

pirolisis permite:

- enfriar el carbonizado en la parte inferior del recinto de pirolisis, lo que participa probablemente en la obtención de un carbonizado de buena calidad ("apagado" de la reacción),

- realizar la pirolisis a una temperatura inferior a 500 °C, lo que participa probablemente igualmente en la obtención de un carbonizado de buena calidad, y permite que el procedimiento consuma menos energía (ventaja económica), el mejoramiento de la evacuación de los gases y de los vapores de pirolisis fuera del medio de reacción. De manera más precisa, el agua inyectada, en general en la parte inferior del recinto de pirolisis, se vaporiza instantáneamente y se mezcla con los gases de la pirolisis, lo que impide la formación de más granulados de caucho "encolados" en la parte superior del recinto de pirolisis por creación de turbulencias.

De preferencia, en el procedimiento anterior, el porcentaje en masa del agua con relación al peso de los granulados de caucho en la etapa a) varía de 5% a 20%, principalmente de 7 a 17%, de preferencia de 10 % a 15%.

La pirolisis de la etapa a) es realizada a una temperatura de 400 a 500 °C, principalmente de 425 °C a 495 °C, de manera aún más preferida de 450 °C a 480 °C.

El procedimiento de transformación de los

granulados de caucho de acuerdo a la invención es de preferencia realizado de manera continua.

El procedimiento de transformación de los granulados de caucho de acuerdo a la invención, y principalmente la etapa a), es de preferencia realizado a presión atmosférica, específicamente sin poner en operación presión reducida o sobrepresión.

Para realizar la pirolisis de la etapa a), no es necesario agregar los aditivos tales como un catalizador y/o un solvente orgánico. Sin embargo, tales modalidades no son excluidas. En particular, los granulados de caucho pueden comprender cantidades menores de materiales bajo la forma de trazas (por ejemplo de contaminantes), que incidentalmente son reconocidos en la técnica como catalizadores. De acuerdo a una modalidad preferida, los únicos constituyentes introducidos en el medio son los granulados de caucho y el agua. Esta modalidad conduce a un carbonizado particularmente adaptado a un uso principalmente a manera de carga reforzadora en las mezclas de caucho.

En una modalidad, el procedimiento de transformación de los granulados de caucho anteriormente citado, es conducido de acuerdo a un modo cíclico en el cual toda o parte del agua presente en la fase gaseosa obtenida en la etapa a), es recuperada y donde el agua recuperada es utilizada en la etapa a).

Esta modalidad presenta la ventaja de permitir reciclar el agua. En la práctica, el agua es introducida bajo la forma líquida en el curso de la pirolisis. El agua se vaporiza y es de los constituyentes de la fase gaseosa proveniente de la pirolisis. El agua es luego separada de otros constituyentes de la fase gaseosa para poder ser reciclada y reinyectada en el recinto de pirolisis. De acuerdo a un segundo aspecto, la invención se refiere igualmente al carbonizado susceptible de ser obtenido de acuerdo al procedimiento de transformación de los granulados de caucho, descrito anteriormente.

Este carbonizado presenta características particulares y constituye otro objetivo de la invención. El carbonizado contiene:

- negro de carbono semi-activo,
- uno o varios óxidos metálicos, que comprenden dióxido de titanio u óxido de zinc, y
- azufre.

De manera más precisa, el carbonizado de acuerdo a la invención comprende, y en general consiste de:

- negro de carbono semi-activo formado al momento de la pirolisis,
- uno o varios óxidos metálicos que comprenden dióxido de titanio u óxido de zinc, que están utilizados como catalizadores de vulcanización, y

- azufre proveniente de la descomposición de los puentes disulfuro del caucho.

En general, el carbonizado de acuerdo a la invención comprende:

- de 80 a 95%, típicamente de aproximadamente 90%, de negro de carbono semi-activo,
- de 4 a 8%, típicamente de aproximadamente 6%, de dióxido de titanio y/o de óxido de zinc, y
- de 0.5 a 3%, típicamente de 1 a 2.8% de azufre.

Los porcentajes son expresados en porcentajes en masa con relación al peso total del carbonizado.

El carbonizado de acuerdo a la invención incluye en general una proporción elevada de cenizas, principalmente de 8 a 16%, de preferencia de aproximadamente 12%. Por "cenizas", se entiende el residuo obtenido después de la incineración del carbonizado (lo que conduce principalmente la eliminación de carbono y de azufre). Estas cenizas están típicamente constituidas de óxidos metálicos. Aproximadamente la mitad de estas cenizas está constituida de dióxido de titanio y/o de óxido de zinc.

El negro de carbono es un material carbonado amorfo, que se presenta bajo la forma de esferas y de agregados de estas esferas, las dimensiones de las esferas son en general de 10 a 250 nm.

El negro de carbono presente en el seno del carbonizado proveniente del procedimiento de acuerdo a la invención, es un negro de carbono "semi-activo", en el sentido de la norma ASTM D1765-00, principalmente tomando en cuenta su superficie específica. Por "carbonizado que comprende negro de carbono semi-activo" o "carbonizado semi-activo", se entiende un carbonizado que, una vez introducido en una mezcla de caucho antes de la vulcanización, se comporta como un negro de carbono semi-activo en el sentido de la norma ASTM D1765-00.

En general, el carbonizado de acuerdo a la invención tiene una superficie específica comprendida entre 25 y 40 m^2/g.

El carbonizado de acuerdo a la invención es directamente valorizable en la hilera, principalmente a manera de carga reforzadora para la fabricación de mezclas de caucho.

El carbonizado de acuerdo a la invención comprende además dióxido de titanio y/o óxido de zinc. En efecto, cualquier dióxido de titanio y/o óxido de zinc que se encuentre en los granulados de caucho de partida, se encuentra en el carbonizado proveniente de la reacción de pirolisis. El dióxido de titanio y/o el óxido de zinc es (son) el catalizador de vulcanización que ha sido utilizado para vulcanizar el caucho constitutivo de los granulados.

Ya que el óxido ZnO y/o TiO_2 son los catalizadores de vulcanización comúnmente utilizados al momento de la preparación de las mezclas de caucho, cuando el carbonizado de acuerdo a la invención es utilizado como carga reforzadora para la fabricación de mezclas de caucho, no es necesario agregar el óxido de zinc y/o dióxido de titanio suplementario, lo que es una ventaja no solamente en términos de simplicidad de utilización, sino además en la medida donde estos compuestos son costosos.

El carbonizado de acuerdo a la invención comprende además azufre. Ahora bien, el azufre es útil para la vulcanización de las piezas de caucho. En efecto, el azufre permite realizar la reticulación entre las cadenas macromoleculares de elastómeros.

El carbonizado de acuerdo a la invención es pues particularmente adaptado para una utilización a manera de carga reforzadora para la fabricación de mezclas de caucho.

Por "carga reforzadora" se entiende una carga que, adicionada a una mezcla, permite, después de la vulcanización de esta mezcla, obtener un vulcanizado que presenta una mejor resistencia mecánica y en particular, una mejor resistencia a la ruptura y una mejor resistencia a la abrasión.

En una modalidad del primer aspecto, el procedimiento de transformación de los granulados de caucho en carbonizado es conducido valorizando además la fase

gaseosa producida al momento de la pirolisis. En esta modalidad, el procedimiento comprende además las siguientes etapas:

c) separar por destilación los compuestos de la fase gaseosa obtenida al momento de la etapa a), que tiene una temperatura de ebullición superior a 300 °C, por lo que es obtenida una composición líquida, denominada aceite pesado,

d) recuperar el aceite pesado obtenido al momento de la etapa c).

En una modalidad específica, que es más frecuentemente puesta en operación (principalmente por razones prácticas), el procedimiento comprende las etapas de:

c) separar por destilación los compuestos de la fase gaseosa obtenidos al momento de la etapa a) bajo la forma de tres fracciones, específicamente,

- los compuestos que tienen una temperatura de ebullición superior a 300°C por la cual es obtenida una primera composición líquida, denominada aceite pesado,
- los compuestos que tienen una temperatura de ebullición superior a la temperatura ambiente e inferior a 300 °C, por lo que es obtenida una segunda composición líquida, denominada aceite ligero,
- los compuestos que tienen una temperatura de ebullición inferior a la temperatura ambiente, por lo cual es

obtenida una composición gaseosa, denominada gas enriquecido,

d) recuperar el aceite pesado obtenido al momento de la etapa c),

e) recuperar eventualmente el gas enriquecido y el aceite ligero obtenidos al momento de la etapa c).

En estas modalidades son ventajosamente producidos conjuntamente el carbonizado valorizable y el aceite pesado valorizable.

El "gas enriquecido" designa una mezcla donde los constituyentes tienen una temperatura de ebullición inferior a la temperatura ambiente y que está constituido principalmente de los siguientes compuestos: metano, butano, etano, etileno, propileno, hidrocarburos de 4 átomos de carbono (principalmente C_4H_8, C_4H_{10}), dihidrógeno, nitrógeno, dioxígeno, monóxido y dióxido de carbono y agua, cuyas proporciones varían de acuerdo a los parámetros de operación.

El "aceite ligero" designa la composición líquida proveniente de la fase gaseosa, donde los componentes tienen una temperatura de ebullición inferior a aproximadamente 300°C.

El "aceite pesado" designa la composición líquida proveniente de la fase gaseosa, donde los componentes tienen una temperatura de ebullición superior a aproximadamente 300°C.

Por "temperatura ambiente" se designa una

temperatura en general comprendida entre 5 y 35°C, principalmente de 15 a 25°C.

El procedimiento de acuerdo a la invención tiene la ventaja de proporcionar productos que son directamente valorizables, en particular para la industria de la producción de caucho.

El gas enriquecido y el aceite ligero pueden ser recuperados. Estos pueden ser eventualmente quemados para proporcionar energía térmica, por ejemplo para calentar el recinto de pirolisis utilizado para realizar la pirolisis.

De acuerdo a un tercer aspecto, la invención se refiere igualmente al aceite pesado susceptible de ser obtenido de acuerdo al procedimiento anteriormente citado.

El aceite pesado presente de preferencia un punto de ignición elevado típicamente superior a 210°C, por ejemplo entre 210 y 300 °C (de acuerdo a la norma ISO 2592), y una o varias de las características preferenciales indicadas en la tabla siguiente.

Tabla 1: Propiedades típicas del aceite pesado

Propiedades	**Intervalos de los valores**
Densidad a la temperatura de 15°C, kg/m^3	700-1100, de preferencia 800-1000
Proporción de azufre, %	0.7-1.5 de preferencia 0.9-1.1

Proporción de cloro, %	0.005-0.1 de preferencia 0.01 a 0.06
Proporción de impurezas mecánicas, %	0.1-0.2 de preferencia 0.13-0.15
Proporción de agua, %	2-15, de preferencia 5-11
Proporción de emulsiones, %	1-3, de preferencia 2.0 a 2.5
Temperatura de inflamación, °C	30-50, de preferencia 34-40
Viscosidad cinemática a 40°C, mm^2/s	7-13, de preferencia 9-11
Índice de ácido, mg KOH/g	3-6, de preferencia 4-5
Residuos de incineración, %	0.01-0.05, de preferencia 0.02-0.04
Residuos de carbonización, %	1-3, de preferencia 1.9-2.1

El aceite pesado obtenido mediante el procedimiento de acuerdo a la invención puede ser utilizado a manera de plastificante, principalmente para la fabricación de piezas de caucho. Hay que hacer notar que el aceite pesado obtenido mediante el procedimiento, corresponde a un plastificante con pequeña proporción de Hidrocarburo Aromático Policíclico (HAP), que está particularmente adaptado a las evoluciones recientes de la legislación en la materia.

Los plastificantes son utilizados para facilitar la puesta en operación de mezclas de elastómeros durante su

fabricación, mejorando principalmente la viscosidad y las propiedades de escurrimiento. Éstos contribuyen igualmente a las propiedades mecánicas del elastómero después de la vulcanización.

De acuerdo a un cuarto aspecto, la invención se refiere igualmente a una composición que comprende:

- el carbonizado tal como se definió anteriormente,
- al menos un elastómero,
- eventualmente aceite pesado tal como se definió anteriormente.

La invención se refiere a una composición que comprende:

- el carbonizado tal como se definió anteriormente,
- al menos un elastómero,

La invención se refiere a una composición que comprende:

- el carbonizado tal como se definió anteriormente,
- al menos un elastómero,
- aceite pesado tal como se definió anteriormente.

Estas composiciones son útiles para la fabricación de mezclas maestras para la industria del caucho.

Por "mezcla maestra" se designa una mezcla que puede ser utilizada tal cual o como constituyente de la formación final para la fabricación de piezas de caucho por vulcanización.

Por "elastómero" se designan todos los tipos de cauchos sintéticos y el caucho natural. Los elastómeros utilizados son de preferencia el caucho natural proveniente de HEVEA y/o el copolímero SBR de Estireno y de Butadieno.

Como se indicó anteriormente, el carbonizado de acuerdo a la invención incluye azufre que está, en general, en cantidad suficiente para realizar la vulcanización del caucho. Hay que hacer notar no obstante que, al momento de la pirolisis, una parte del azufre contenido al inicio en los granulados de caucho es eliminado en la fase gaseosa bajo la forma de diferentes moléculas orgánicas volátiles, y que únicamente una parte más o menos importante del azufre se encuentra en el carbonizado. En la mayoría de los casos, el carbonizado incluye demasiado azufre para realizar la vulcanización. En los casos más raros donde la proporción de azufre obtenido es insuficiente, éste puede ser completado según la necesidad agregando azufre, principalmente de calidad triturada, ventilada, justo antes de la vulcanización.

En las mezclas maestras que emplean el carbonizado de acuerdo a la invención, es ventajoso de acuerdo a una

técnica conocida per se, agregar el ácido esteárico, que sirve de activador de vulcanización. Se pueden también agregar azufre y/o óxido de zinc o dióxido de titanio.

En una modalidad preferida, la composición de tipo mezcla maestra de acuerdo a la invención comprende:

- 50 a 150 partes en peso de carbonizado,
- 80 a 120 partes en peso de al menos un elastómero, y
- eventualmente 25 a 75 partes en peso de aceite pesado.

En una modalidad particularmente preferida, la composición del tipo mezcla maestra de acuerdo a la invención comprende:

- 50 a 150 partes en peso de carbonizado,
- aproximadamente 100 partes en peso de al menos un elastómero.

En otra modalidad particularmente preferida, la composición de tipo mezcla maestra de acuerdo a la invención comprende:

- 50 a 150 partes en peso de carbonizado,
- aproximadamente 100 partes en peso de al menos un elastómero, y
- 25 a 75 partes en peso de aceite pesado.

El elastómero puede ser por ejemplo del tipo SBR 1500 o de la serie 1700.

La invención se refiere igualmente a la utilización del carbonizado anteriormente citado, el aceite pesado anteriormente descrito o la composición anteriormente citada para la preparación de una mezcla maestra.

De acuerdo a un quinto aspecto, la invención se refiere igualmente a las instalaciones adaptadas a la transformación de granulados de caucho de acuerdo a los procedimientos definidos anteriormente.

La invención se refiere a una instalación para la transformación de granulados de caucho en carbonizado, que comprende un recinto de pirolisis provisto de medios de calentamiento externo, que permiten calentar el recinto a una temperatura de 400 a 500°C, y que incluye:

- una primera entrada provista de medios de introducción de granulados de caucho,
- una segunda entrada provista de medios de introducción de agua en el estado líquido, situada corriente debajo de la primera entrada,
- una primera salida provista de medios de evacuación de los productos sólidos de la pirolisis, asociados a los medios de recuperación de los productos sólidos de la pirolisis, y
- una segunda salida provista de medios de evacuación de la fase gaseosa, producida al momento de la pirolisis.

Por "recito de pirolisis" se designa el medio cerrado en el cual la pirolisis es efectuada. El recinto de pirolisis es de preferencia, de manera para que la segunda entrada provista de medios de introducción de agua en el estado líquido, esté situada más abajo que la primera entrada provista de medios de introducción de granulados de caucho. De este modo, el granulado de caucho se transforma principalmente en carbonizado al momento de la pirolisis, y el carbonizado desciende longitudinalmente del reactor justo al nivel de la segunda entrada del recinto de pirolisis, donde el agua líquida llega y "apaga" la reacción de pirolisis.

El recinto de pirolisis está provisto de los medios de calentamiento externo. El calor no proviene de los productos introducidos en el recinto (granulados de caucho y de agua).

El recinto de pirolisis es calentado por calentamiento externo, lo que permite alcanzar la temperatura de pirolisis. El recinto de pirolisis incluye en general un árbol central que es en general igualmente calentado. De preferencia, el árbol central está provisto de paletas de agitación.

En una modalidad particular, el calentamiento del sistema de calentamiento externo proviene al menos en parte de la combustión del gas enriquecido y/o del aceite ligero

obtenido mediante el procedimiento de acuerdo a la invención.

Ventajosamente, los medios de introducción de granulados de caucho donde es proporcionada la primera entrada del recinto de pirolisis, comprenden los medios de introducción de agua conjuntamente a la introducción de los granulados de caucho (los granulados de caucho introducidos son "humedecidos"). Por "introducción conjunta", se entiende los granulados de caucho que son introducidos con el agua. Típicamente los medios de introducción de granulados de caucho comprenden una parte tubular que contiene un tornillo inclinado sinfín que permite llevar la mezcla de agua/granulados hacia la primera entrada.

El recinto de pirolisis comprende una segunda entrada provista de medios de introducción de agua en el estado líquido. En general, la mayor parte del agua es introducida por esta segunda entrada.

El agua es pues introducida por dos entradas en el recinto de pirolisis: por una parte por la primera entrada y conjuntamente con los granulados de caucho, que son introducidos en el recinto de pirolisis estando humedecidos, por otra parte por la segunda entrada dedicada al agua.

El recinto de pirolisis está exento de los medios específicos de entrada y/o de salida del vapor de agua sobrecalentada. En efecto, el agua es introducida en el recinto de pirolisis bajo la forma líquida. Al momento de la

pirolisis, el agua que se transforma en vapor de agua bajo el efecto del calor es eliminado en la fase gaseosa, y el vapor de agua es entonces evacuado por los medios de evacuación de la fase gaseosa.

En una modalidad, en la instalación anteriormente citada, los medios de introducción de granulados de caucho donde es proporcionada la primera entrada del recinto de pirolisis, comprenden un dispositivo de premezclado de los granulados y de agua, que permiten obtener una premezcla de agua y de granulados de caucho sensiblemente exentos de aire.

En una modalidad particular, en la instalación anteriormente citada, los medios de introducción de granulados de caucho, donde es proporcionada la primera entrada del recinto de pirolisis, comprenden un dispositivo de premezclado de los granulados y del agua, que permite obtener una premezcla exenta de aire.

El dispositivo de premezclado puede ser principalmente una tina cónica que incluye granulados de caucho y agua, y donde el extremo inferior está conectado al tornillo sinfín inclinado que alimenta el recinto de pirolisis con granulado y con agua, como se ilustra en la figura 2.

Este dispositivo permite impedir ventajosamente la entrada de aire, y por lo tanto de oxígeno, en el recinto de pirolisis, lo que permite efectuar la pirolisis en una

atmósfera deficiente en oxígeno.

En otra modalidad, la instalación anteriormente citada está adaptada para la transformación de los granulados de caucho en carbonizado con producción conjunta de aceite pesado, y comprende además una columna de destilación en comunicación fluida con los medios de evacuación de la fase gaseosa, la columna de destilación es adecuad para separar los compuestos de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición inferior a 300°C, y donde la columna de destilación comprende una salida provista de los medios de recuperación del aceite pesado.

En esta modalidad, la fase gaseosa que sale del recinto de pirolisis es dirigida hacia una columna de destilación.

La columna de destilación permite de este modo separar el aceite pesado de los otros componentes de la fase gaseosa.

En una modalidad preferida, la columna de destilación es adecuada para separar:

- los componentes de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición superior a 300°C mediante la cual es obtenida una primera composición líquida, denominada aceite pesado,

- los compuestos de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición superior a la temperatura

ambiente e inferior a 300°C, por lo que es obtenida una segunda composición líquida denominada aceite ligero.

- los compuestos de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición inferior a la temperatura ambiente, por lo que es obtenida una composición gaseosa, denominada gas enriquecido, y

la columna de destilación que comprende una primera salida provista de los medios de recuperación del aceite pesado, una segunda salida provista de los medios de recuperación del aceite ligero, una tercera salida provista de los medios de recuperación del gas enriquecido.

En esta modalidad, la columna de destilación permite separar los constituyentes de la fase gaseosa y aislar tres fases: el gas enriquecido en la cabeza de la columna, el aceite ligero en medio de la columna el aceite pesado en la parte baja de la columna. El gas enriquecido, el aceite ligero y el aceite pesado pueden ser almacenados antes de la utilización en depósitos de almacenamiento.

En una modalidad preferida, la instalación incluye un enfriador de agua en comunicación fluida con el gas enriquecido, el enfriador de agua es adecuado para separar el agua de los otros constituyentes del gas enriquecido.

En una modalidad particularmente preferida, la instalación incluye además los medios de recuperación del agua, bajo la forma líquida, y los medios de reinyección del

agua recuperada en el recinto de pirolisis.

Esta modalidad permite ventajosamente reciclar el agua. El agua es por lo tanto introducida en el recinto de pirolisis, en el cual ésta es transformada en vapor. Este vapor se escapa del reactor con la fase gaseosa. Después de la separación de la fase gaseosa en la columna de destilación, el vapor de agua es uno de los constituyentes del gas enriquecido. El enfriador de agua permite condensar el agua y separar el agua de los otros constituyentes del gas enriquecido. El agua es pues reenviada hacia el recinto de pirolisis por el reciclador de agua.

Por "columna de destilación" se entiende una unidad de separación que permite separar los componentes contenidos en la fase gaseosa mediante destilación.

La instalación de acuerdo a la invención presenta la ventaja de ser autosuficiente en energía, es decir que permite producir al menos tanta energía como la energía que es necesaria para alimentarla (principalmente para calentar el recinto de pirolisis).

Diferentes características y modalidades interesantes de instalación son ilustradas posteriormente con referencia a las figuras anexas, donde:

Las **figuras 1** y **2** son representaciones de una instalación de acuerdo a la invención,

La **figura 3** es una vista en corte del dispositivo

puesto en operación para la realización de los ejemplos posteriores.

En la figura 1 se representa una instalación que incluye:

- un recinto de pirolisis 10, provisto de los medios de calentamiento externo 20, y que incluye:
- una primera entrada 30 provista de los medios de introducción de granulados de caucho 40,
- una segunda entrada 50 provista de los medios de introducción de agua en el estado líquido 60, situada corriente debajo de la primera entrada,
- una primera salida 70 provista de los medios de evacuación de los productos sólidos de la pirolisis 80, asociados a los medios de recuperación de los productos sólidos de la pirolisis 90,
- una segunda salida 100 provista de los medios de evacuación de la fase gaseosa producida al momento de la pirolisis 110.

Los medios de calentamiento externo 20 permiten calentar el recinto 10 a una temperatura de 400 a 500°C.

Los granulados humedecidos son introducidos por la primera entrada 30 del recinto y el agua es introducida por la segunda entrada 50 del recinto. La segunda entrada 50 provista de los medios de introducción de agua, está situada corriente abajo (más abajo que) la primera entrada 30

provista de los medios de introducción de granulados: los granulados de caucho sufren la reacción de pirolisis y se transforman en carbonizado, desplazándose hacia la parte baja del recinto. La reacción de pirolisis es luego "apagada" por la llegada del agua líquida que llega por la segunda entrada.

La pirolisis es realizada en el recinto de pirolisis.

La fase gaseosa producida al momento de la pirolisis es evacuada del recinto por la segunda salida 90, y los productos sólidos (carbonizado) son evacuados del recinto por la primera salida 70, para ser finalmente recuperados en el medio de recuperación de los productos sólidos de la pirolisis 90, por ejemplo un depósito de almacenamiento de productos sólidos de la pirolisis.

En la figura 2, se representa una instalación (en corte) que comprende un recinto de pirolisis 10, provisto de los medios de calentamiento externo 20, que comprende:

- una primera entrada 30 provista de los medios de introducción de granulados de caucho 40, que comprende:
- una parte tubular 120 que contiene un tornillo sinfín 130, inclinado, y
- un dispositivo de premezclado de los granulados y del agua 140, principalmente una tina cónica 150, y donde el extremo inferior está conectado a la parte tubular 120,

- una segunda entrada 50 provista de los medios de introducción de agua en el estado líquido 60, situada corriente debajo de la primera entrada,

- una primera salida 70 provista de los medios de evacuación de los productos sólidos de la pirolisis 80, asociados a los medios de recuperación de los productos sólidos de la pirolisis 90,

- una segunda salida 100 provista de los medios de evacuación de la fase gaseosa producida al momento de la pirolisis 110,

- un árbol central 160, provista de paletas de agitación 170.

La parte tubular 120 que contiene el tornillo sinfín 130 inclinado, lleva la mezcla agua/granulados hacia la primera entrada 30.

El dispositivo de premezclado de los granulados y del agua 140 incluye los granulados de caucho y de agua permitiendo obtener una premezcla del agua y de los granulados de caucho sensiblemente exenta de aire.

En la figura 3, se representa una instalación (en corte) que comprende:

- una tina de almacenamiento 180 conectada al recinto de pirolisis 10,

- un recinto de pirolisis 10, provisto de los medios de calentamiento externo 20, y que comprende:

una primera entrada 30 provista de los medios de introducción de granulados de caucho 40,

una segunda entrada 50 provista de los medios de introducción de agua en el estado líquido 60, situada corriente debajo de la primera entrada 30,

una primera salida 70 provista de los medios de evacuación de los productos sólidos de la pirolisis 80, asociados a los medios de recuperación de los productos sólidos de la pirolisis 90, y

- una segunda salida 100 provista de los medios de evacuación de la fase gaseosa, producida al momento de la pirolisis 110,

- una columna de destilación 190, en comunicación fluida con los medios de evacuación de la fase gaseosa producida al momento de la pirolisis de los granulados de caucho 110 en la segunda salida 100 del recinto de pirolisis, y la columna de destilación 190 que incluye:

- una primera salida 200 provista de los medios de recuperación del aceite pesado 210, principalmente un depósito de almacenamiento del aceite pesado,

- una segunda salida 220 provista de los medios de recuperación del aceite ligero 230, principalmente un depósito de almacenamiento de aceites ligeros,

- una tercera salida 240,

- los medios de recuperación de agua bajo la

forma líquida, principalmente:

- un enfriador de agua 250 en comunicación fluida con la cabeza de la columna de destilación 190 por la tercera salida 240, y provisto de los medios de recuperación de gas enriquecido 260, principalmente un depósito de almacenamiento de gas enriquecido,
- un reciclador de agua 270, y
- los medios de reinyección de agua recuperada en el recinto de pirolisis 280.

La tina de almacenamiento 180 contiene granulados de caucho y de agua.

El enfriador con agua 250 enfría el gas enriquecido proveniente de la cabeza de la columna de destilación 190.

La columna de destilación 190 separa los compuestos de la fase gaseosa proveniente de la pirolisis en tres fases:

- los compuestos de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición superior a 300°C por lo cual se obtiene una primera composición líquida, denominada aceite pesado, este aceite pesado es evacuado de la columna de destilación por la primera salida 200,
- los compuestos de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición superior a la temperatura ambiente e inferior a 300°C, mediante lo cual se obtiene una segunda composición líquida, denominada aceite ligero, este

aceite ligero es evacuado de la columna de destilación por la segunda salida 220,

- los compuestos de la fase gaseosa que tienen una temperatura de ebullición inferior a la temperatura ambiente, por lo que se obtiene una composición gaseosa denominada gas enriquecido, este gas enriquecido es evacuado de la columna de destilación por la tercera salida 240.

El reciclador de agua 270 recicla el agua del gas enriquecido hacia el recinto de pirolisis 10.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

2 kg/hora de granulados de caucho (granulados de 1.0 a 4,0 mm (% de textil: ≤ 1.5% - arena: 1 % - metal < 0.1 %) - ABC RECYCLING®) y 0.25 litros agua/hora son introducidos en un recinto de pirolisis calentado a 495°C. 0.8 kg del carbonizado son recuperados por hora. La fase gaseosa formada al momento de la pirolisis es separada en gas enriquecido (0.3 kg/h), en aceite pesado (0.5 kg/h) y en aceite ligero (0.4 kg/h).

La tabla 2 presenta las características del carbonizado semi-activo obtenido, comparado a las características de la serie N-330®, caracterizada de acuerdo a una norma ASTM que le confiere la calidad de un negro de carbono semi-activo.

Tabla 2. Comparación de la serie N-330® y del carbonizado obtenido

ENSAYO DE LA SERIE	NORMA	N-330®	Carbonizado semi-activo
Índice de yodo	ASTM D 1510	82.6	105.7
Absorción (ftalato de dibutilo DBP), [cm^3/100g]	ASTM D 2414	101.7	-
Adsorción (bromuro de cetiltrimetil-amonio CTAB, [m^2/g]	ASTM D 3765	81.7	84.7
Fuerza de coloración, [%]	ASTM D 3265	102.1	59.2
Pérdida en peso durante el secado a 125°C [%]	ASTM D 1509	0.15	0.75
Proporción de cenizas, [%]	ASTM D 1506	0.31	12.0
Proporción de azufre, [%]	ASTM D 1619	0.39	2.43

Se constata que el carbonizado obtenido incluye

proporciones importantes de materia valorizable.

El carbonizado de acuerdo a la invención presenta una gran proporción de cenizas: 12 %, donde casi la mitad está constituida de óxido de zinc (ZnO) (tabla 3). El carbonizado de acuerdo a la invención contiene igualmente una cantidad significativa de azufre.

Tabla 3. Composición de la ceniza obtenida mediante incineración del carbonizado de acuerdo a la invención.

Componente	Proporción [%]
Na_2O	0.486602
Li_2O	0.001213
K_2O	0.175399
ZnO	**49.61224**
Fe_2O_3	1.34167
As2O3	0.00225
CrO3	0.032389
CdO	0.000218
PbO	0.022657
CoO	0.182031
NiO	0.009114
CuO	0.088711
HgO	6.55 E-05
SiO2	29.9
CaO	6.124958
MgO	4.129356
Al2O3	2.886896

La tabla 4 reagrupa las características técnicas de

dos lotes de aceite pesado, obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo a la invención.

Tabla 4: Características técnicas de dos lotes de aceite pesado obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo a la invención

No	característica	Ensayo 1	Ensayo 2
1	Densidad a la temperatura de 15°C, kg/m^3	917.2	920.5
2	Proporción de azufre, %	1.36	1.73
3	Viscosidad cinemática a 40°C mm2/s (medida con un viscosímetro capilar de vidrio)	63.8 (80°C)	26.6 (90°C)
4	Temperatura de solidificación, °C	10	28

EJEMPLO 2

El carbonizado obtenido en el ejemplo 1 ha sido utilizado como carga reforzadora para la fabricación de mezclas de caucho. De manera más precisa, en la mezcla, 50% del hollín N-330® clásicamente utilizada por los fabricantes de caucho como carga reforzadora, ha sido sustituido por el carbonizado.

La tabla 5 detalla, a manera de comparación, la composición de las mezclas 1 y 2, la mezcla 1 (testigo) que incluye además como carga reforzadora, 100% del hollín N-330®

y la mezcla 2 que comprende además como carga reforzadora una mezcla de 50% del hollín N-330®/50% del carbonizado del ejemplo 1.

Tabla 5. Composición de las mezclas 1 y 2

MATERIA PRIMA	Mezcla 1	Mezcla 2
Caucho sintético (KER® N-29 de Synthos Dwroy®)	53.1	53.1
Caucho sintético (KER® 8512 Synthos Dwory®)	7.7	7.7
Hollín N-330® (Bydgoskie Zaklady Przemyslu Gumowego "STOMIL" S.A)	22.4	11.2
Hollín N-330® (Bydgoskie Zaklady Przemyslu Gumowego "STOMIL" S.A)	4.4	4.4
Carbonizado obtenido en el ejemplo 1	-	11.2
Óxido de zinc (blanco de zinc)	3.1	2.4
Ácido esteárico	0.8	0.8
Acelerador TMTD (disulfuro de tetrametil-tiuram)	0.1	0.1
Acelerador CBS (n-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida)	1.3	1.3
Azufre triturado	0.7	0.7
Colofane	0.4	0.4
Aceite Nytex® (plastificante)	6	6
Caolín	-	0.7

La tabla 6 reagrupa las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas de caucho obtenidas después de la vulcanización.

Tabla 6. Resultados de los ensayos físicos y mecánicos de las mezclas 1 (testigo) y 2

Tipo de ensayo	**Mezcla 1 (testigo)**	**Mezcla 2**
Dureza (+-5) [ºSh] (medida por un probador de dureza dinámica shore A ASTM D 2240)	70	67
Peso específico [toneladas/m^3] ó densidad	1.10	1.11
Abrasividad [mm/^{3}] (de acuerdo a la norma DIN 53616 y NFT 46 012 bajo carga de 1 daN)	111	124
Resistencia al desprendimiento [kN/m] (probetas angulares entalladas Norma NF T 46-007))	10.7	11.3
Resistencia a la tensión [MPa] (de acuerdo a la norma NF T46002 (módulo 300%))	17.4	20.5
Alargamiento relativo (con relación a la longitud inicial de la probeta) o deformación hasta la ruptura [%]	547	700

La mezcla de caucho que comprende 50% de la serie N-330® y 50% del carbonizado como carga forzadora, tiene propiedades similares a la mezcla de caucho obtenida a partir de una mezcla maestra que comprende 100% del hollín N-330®. La sustitución de la totalidad o de una parte del hollín N-330® por el carbonizado es muy interesante desde el punto de vista económico, puesto que el hollín N-330® es un producto costoso.

Se hace constar que con relación a esta fecha el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

1. Un procedimiento de transformación de granulados de caucho en un carbonizado, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) realizar una pirolisis de los granulados de caucho a una temperatura comprendida entre 400 y 500°C introduciendo agua líquida en el curso de la pirolisis, por lo que se obtiene un carbonizado y una fase gaseosa,

b) recuperar el carbonizado obtenido al momento de la etapa a).

2. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa a) es realizada a presión atmosférica.

3. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque comprende además las etapas siguientes:

c) separar por destilación los compuestos de la fase gaseosa, obtenidos al momento de la etapa a), que tienen una temperatura de ebullición superior a 300°C por lo que se obtiene una composición líquida, denominada aceite ligero,

d) recuperar el aceite pesado obtenido al

momento de la etapa c).

4. El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el porcentaje en masa del agua con relación al peso de los granulados de caucho en la etapa a) varía de 5 a 20%.

5. El procedimiento de transformación de los granulados de caucho de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque es conducido de acuerdo a un modo cíclico en el cual toda o parte del agua presente en la fase gaseosa obtenida en la etapa a) es recuperada, y donde el agua recuperada es reutilizada en la etapa a).

6. Un carbonizado, caracterizado porque es susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. El uso del carbonizado de conformidad con la reivindicación 6, a manera de carga reforzadora, para la fabricación de mezclas de caucho.

8. Un aceite pesado, caracterizado porque es susceptible de ser obtenido de acuerdo al procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.

9. Una composición, caracterizada porque comprende:

- el carbonizado de conformidad con la reivindicación 6,
- al menos un elastómero,
- eventualmente aceite pesado de conformidad con la reivindicación 8.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento de transformación de granulados de caucho, que comprende las etapas que consisten en: a) realizar una pirolisis de los granulados de caucho a una temperatura comprendida entre 400 y 500°C en presencia de agua para obtener el carbonizado y una fase gaseosa, b) recuperar el carbonizado obtenido al momento de la etapa precedente. La invención se refiere igualmente a los productos provenientes del proceso de transformación y su utilización.

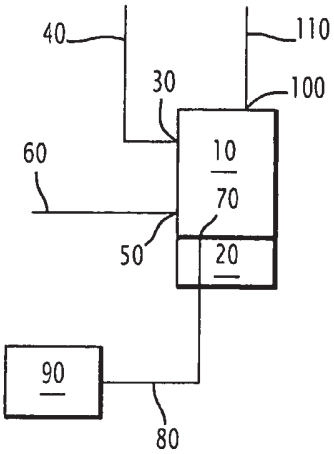

FIG.1

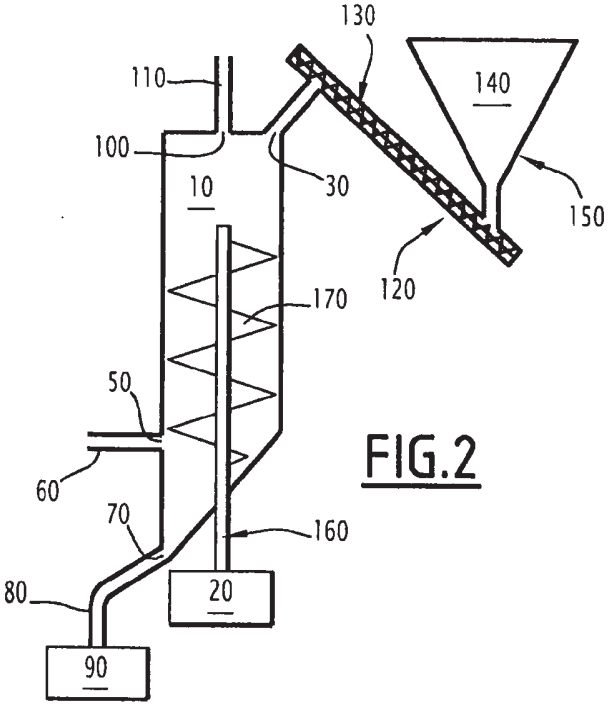

FIG.2

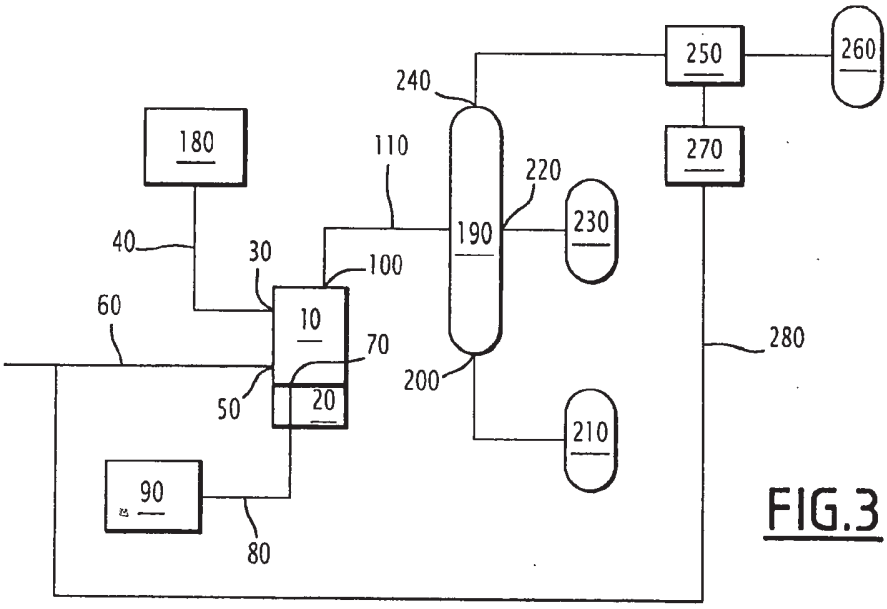

FIG.3