

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 454**

21 Número de solicitud: 201530223

51 Int. Cl.:

B29B 17/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.02.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.08.2016

Fecha de concesión:

25.05.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

01.06.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO - EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (UPV/EHU) (100.0%)
Barrio Sarriena, s/n
48940 Leioa (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ URIONABARRENECHEA, Alexander;
DE MARCO RODRÍGUEZ, Isabel;
CABALLERO IGLESIAS, Blanca María;
GASTELU OTAZUA, Naia;
HERNÁNDEZ SÁINZ, Ainhoa;
ADRADOS LÓPEZ DE VIÑASPRE, Aitziber y
SOLAR IRAZABAL, Jon**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Método para el tratamiento de vapores generados en el proceso de recuperación de fibras de carbono de composites por pirólisis**

57 Resumen:

Método para el tratamiento de vapores generados en el proceso de recuperación de fibras de carbono de composites por pirólisis.

La invención describe un nuevo método de tratamiento de vapores generados en la pirólisis de composites de fibras de carbono, tales como residuos de producción generados por los fabricantes o composites de fibra de carbono al final de su vida útil. El tratamiento comprende hacer pasar los vapores a través de un reactor que se encuentra a alta temperatura y que contiene un relleno de un material sólido (lecho sólido), por ejemplo de CSi, y opcionalmente también un catalizador sólido que presente función ácida y/o de reformado, preferentemente ambas, por ejemplo un metal de transición soportado sobre un soporte ácido, como puede ser Ni sobre zeolita. Tras la condensación de los vapores resultantes del tratamiento se obtiene una fase líquida acuosa mejorada, una fracción orgánica mínima o inexistente y una fase gaseosa de mayor valor añadido.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 580 454 B1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE VAPORES GENERADOS EN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE FIBRAS DE CARBONO DE COMPOSITES POR PIRÓLISIS

5

Campo de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo del tratamiento de residuos industriales, en particular de composites residuales de fibras de carbono, tales como composites de fibra de carbono al final de su vida útil o los residuos de producción generados en los propios procesos de fabricación de composites. En particular se refiere a un método de tratamiento de los vapores generados en la pirólisis de composites de fibras de carbono, proceso que se utiliza para la recuperación de las fibras de carbono.

10

Antecedentes de la invención

Los materiales compuestos o composites de fibra de carbono (conocidos en la literatura anglosajona como "carbon fibre reinforced polymers", CFRP) son materiales compuestos principalmente por fibras de carbono (FC) y por una resina polimérica, normalmente de naturaleza termoestable. Entre las resinas más utilizadas se encuentran las de tipo epoxi, las fenólicas y los poliésteres. La FC es un material que presenta una resistencia a la tracción 10 veces mayor que el acero, al mismo tiempo que su densidad es 10 veces menor. Además, posee mayores resistencias a la compresión, flexión y torsión que muchos otros materiales utilizados en la construcción. Por todo ello, se trata de un material muy utilizado, cuya demanda se espera que aumente exponencialmente en los próximos años. Actualmente el 95% de la FC fabricada se emplea en composites CFRP. La adición de la resina polimérica, para conformar el composite, hace que las propiedades de las FC se vean reforzadas y permite mecanizar piezas basadas en este material. Los principales sectores que utilizan estos materiales son la industria aeronáutica y de defensa, como partes estructurales de los aviones y helicópteros, la industria de la energía eólica, en la construcción de las palas de rotor de los aerogeneradores, y la industria del automóvil, que al igual que la industria aeronáutica aprovecha el bajo peso y la resistencia de estos materiales para construir naves/vehículos de menor peso, y por tanto menores emisiones de CO₂, para una misma potencia. Estos sectores industriales generan actualmente grandes cantidades de residuos de este material al finalizar la vida útil de sus piezas o productos, y a ellos hay que añadir los residuos de producción generados por los propios fabricantes de CFRP. Concretamente, la generación de residuos de FC procedentes directamente de la industria aeronáutica alcanza solamente en Europa las 8000 t/año, de las cuales unas 2400 t/año se generan en España, principalmente por la empresa Airbus. Además, cabe destacar que se espera que la generación de este tipo de residuos vaya en aumento, dadas las predicciones de demanda de este material para los años futuros, apoyadas en sus excepcionales propiedades.

35

La FC es un material caro y su demanda supera en ocasiones la capacidad de producción. Estas son dos razones importantes que motivan la recuperación de FC de composites residuales, bien sean materiales usados o bien residuos de producción. Existen algunos procesos industriales de recuperación de FC de composites, basados en un proceso de pirólisis y oxidación controlada en dos etapas. En la primera etapa se somete al residuo a un calentamiento en ausencia de oxígeno (pirólisis) o en condiciones de oxígeno subestequiométrico. Este calentamiento provoca la descomposición térmica de la resina polimérica en forma de vapores, mientras que las FC permanecen inalteradas, logrando la separación de las fibras y el polímero. La descomposición de la resina en esta primera etapa no es total, y parte de la resina polimérica permanece con las fibras junto con partículas de char (residuo carbonoso) que se forman en el proceso de descomposición de la resina. Por ello, se somete al residuo a una etapa de oxidación controlada para eliminar los restos de polímero y char procedentes del primer tratamiento. Tras esta segunda etapa, se obtienen las FC limpias y con diámetros nominales iguales a los iniciales. Estas FC pueden ser re-impregnadas con nuevas resinas y destinarse a la fabricación de materiales termoestables para aplicaciones estructurales o no estructurales, o bien utilizarse como refuerzo de materiales termoplásticos.

50

En el proceso de recuperación de FC arriba descrito se generan también vapores resultantes de la descomposición de la resina polimérica.

Existen dos opciones principales para el tratamiento de los vapores que se generan en la descomposición de la resina: 1) combustión/incineración y 2) enfriamiento para la recuperación de compuestos químicos o fracciones combustibles. La combustión/incineración es el tratamiento que llevan a cabo las instalaciones actuales de tratamiento de residuos de CFRP, ya que la calidad de los productos obtenidos tras el enfriamiento de los vapores es baja y no se encuentran aplicaciones en el mercado para estos productos. Este hecho se puede constatar en las pocas publicaciones que han descrito las características de los productos obtenidos tras el enfriamiento de los vapores de la descomposición de composites residuales [A.M. Cunliffe, N. Jones y col. (2003). Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 70, 315-338; M.A. Nahil, P.T. Williams (2011). Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91, 67-75; F.A. López, O. Rodríguez y col. (2013). Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104, 675-683; y V. Goodship (Ed), (2010). Management, recycling and reuse of waste composites. Woodhead Publishing,

65

Cambridge, UK, ISBN: 978-1-84569-462-3].

Los autores de la invención también han comprobado que enfriando los vapores, lo que provoca la condensación de parte de ellos, se obtienen unos líquidos, normalmente formados por dos fases, una acuosa y otra orgánica, ambas de escasa utilidad. Las dos fases líquidas están habitualmente formadas por compuestos monoaromáticos y poli-aromáticos sustituidos con N, O y S, lo que hace muy difícil su aprovechamiento industrial y obliga a que deban gestionarse como residuo peligroso, especialmente la fase orgánica del mismo. Además de los líquidos, se obtiene una fracción gaseosa compuesta principalmente por CH₄, CO₂, H₂ y CO, que podría utilizarse como combustible gaseoso de media calidad, pero cuya recuperación implicaría la generación de la fase líquida antes mencionada, que no es aprovechable y cuya gestión implica un gasto significativo. Debido a las pobres propiedades de los productos líquidos obtenidos por enfriamiento, las instalaciones actuales de tratamiento de residuos de CFRP utilizan la combustión/incineración como la menos mala de las alternativas para el tratamiento de los vapores de la descomposición térmica de las resinas.

A la vista de lo expuesto existe la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un procedimiento alternativo a los anteriores, que supere al menos en parte las desventajas mencionadas.

Descripción de la invención

En un primer aspecto la invención se relaciona por tanto con un método mejorado de tratamiento de vapores generados en la pirólisis de composites de fibras de carbono. Los composites de fibras de carbono que se someten a pirólisis para la recuperación de las fibras pueden ser cualesquiera, tales como residuos provenientes de la producción de CFRP generados por los propios fabricantes, o composites de fibra de carbono al final de su vida útil. Este método, en adelante método de la invención, comprende hacer pasar los vapores generados en la pirólisis de composites de fibras de carbono a través de un reactor que se encuentra a una temperatura comprendida entre 500 °C y 1000 °C y que está relleno de un lecho sólido.

El reactor puede en principio tener cualquier forma y dimensiones. Preferentemente tiene forma tubular, es decir, se trata de un reactor cilíndrico y más preferentemente presenta un diámetro mucho menor que la longitud. El reactor se conecta en serie al reactor de pirólisis de composites, en forma vertical o con una geometría horizontal, preferentemente en forma vertical. Es importante que la conexión entre reactores se caliente para evitar condensaciones previas no deseadas de los vapores.

En una realización particular del método de tratamiento de la invención, los vapores atraviesan el reactor que se encuentra a una temperatura igual o superior a 600 °C. En otra realización particular la temperatura es igual o superior a 700 °C. En otra realización particular la temperatura es igual o superior a 800 °C. En otra realización particular la temperatura es igual o superior a 900 °C. El reactor se calienta externamente a través de cualquier sistema de calefacción como por ejemplo un horno eléctrico. El material de fabricación del reactor debe ser capaz de soportar las condiciones de operación descritas anteriormente.

El lecho sólido ocupa toda la longitud del reactor y está formado por partículas de un material sólido. El lecho sólido reduce la velocidad a la que pasan los vapores por el reactor de forma que aumenta el tiempo de residencia de los vapores en el reactor, y con ello el número y la conversión de las reacciones químicas en su seno, propiciadas por la alta temperatura del tratamiento.

El material o lecho sólido se selecciona del grupo formado por cuarzo, materiales cerámicos y refractarios (incluido el CSi), coque y sólidos carbonosos procedentes de la pirólisis de biomasa, y sus mezclas. En una realización preferente el lecho sólido se selecciona del grupo de los materiales cerámicos y refractarios, incluido el CSi.

La densidad del lecho sólido depende del material sólido concreto.

En una realización particular el material es cuarzo, y la densidad del lecho sólido se encuentra entre 1200 y 1400 kg de material de relleno por metro cúbico de reactor.

En otra realización particular el material se selecciona del grupo de cerámicos y refractarios (incluido el CSi) y la densidad del lecho se encuentra entre 1000 y 2000 kg de material de relleno por metro cúbico de reactor, preferentemente entre 1200 y 1700 kg.

En otra realización particular el material se selecciona del grupo del coque y sólidos carbonosos, y la densidad de lecho se encuentra entre 400 y 1000 kg de material de relleno por metro cúbico de reactor, preferentemente entre 600 y 800 kg.

El tamaño de partícula del material sólido es variable, y es en cada caso el que corresponde haciendo cumplir las densidades de lecho sólido mencionadas, el cual depende del tipo de material sólido concreto y de las dimensiones del reactor utilizado. El tamaño de partícula puede ser fácilmente determinado en cada caso por el experto en la materia, ya que viene dado por la relación entre densidad de lecho sólido y tamaño de reactor. Por ejemplo, para un reactor tubular de 1 dm³ de volumen las densidades de lecho anteriormente mencionadas permiten trabajar con tamaños de partícula típicamente comprendidos entre 0,3 y 3,2 mm, por ejemplo igual o inferior a 2 mm, particularmente igual o inferior a 1 mm, más particularmente igual o inferior a 0,5 mm.

En una realización particular el método de tratamiento comprende la utilización en el reactor sólo de un lecho

sólido, sin catalizador.

En otra realización particular, el método de tratamiento comprende la utilización en el reactor de un lecho sólido y un catalizador sólido. Dicho catalizador sólido presenta una función ácida, de reformado, o ambas, preferentemente ambas funciones. La función ácida del catalizador fomenta las reacciones de craqueo de las moléculas orgánicas, y la función de reformado fomenta la conversión de los compuestos orgánicos a hidrógeno y monóxido de carbono. Por lo tanto, el empleo de un catalizador con ambas funciones, ácida y de reformado, contribuye a romper los enlaces de los compuestos orgánicos pesados, convirtiéndolos en compuestos orgánicos más ligeros, los cuales posteriormente son convertidos en H₂ y CO. La intensidad de cada una de las funciones ácida o de reformado se regula con la selección del catalizador que proporciona esas funciones y por lo tanto es variable en función de la naturaleza del propio catalizador. La intensidad puede establecerse para cada realización particular en función del tipo de resina del composite.

El catalizador sólido comprende al menos un óxido de metal soportado sobre un soporte ácido. El soporte ácido puede ser en principio cualquier soporte ácido convencional conocido por un experto en la materia. En una realización particular, el soporte puede ser, entre otros, alúmina, (α y γ), zeolitas, sílice, titanía, materiales mesoporosos (por ejemplo SBA-15 y MCM-41), aluminosilicatos amorfos (ASA) y sus mezclas, preferiblemente una zeolita.

El óxido de metal soportado puede ser cualquier óxido de metal de transición. En una realización particular, el óxido de metal de transición se selecciona de entre óxido de níquel, óxido de rutenio, óxido de paladio, óxido de rodio, óxido de platino y óxido de iridio. En una realización preferente el óxido de metal es óxido de níquel. El metal en estado de oxidación (0) del óxido de metal en cuestión es el que posee la función de reformado, también denominado fase activa del catalizador.

En una realización particular el catalizador sólido comprende además del citado óxido de metal soportado sobre un soporte al menos un óxido de metal modificador, también denominado dopante. Ejemplos de estos óxidos de metal modificadores son entre otros el óxido de lantano, óxido de magnesio, óxido de potasio, óxido de sodio, óxido de calcio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de zinc y mezclas de los mismos. En una realización preferente el óxido de metal es óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de calcio o una mezcla de los tres o de dos de ellos.

Estos óxidos de metal modificadores tienen la función de variar las características del soporte ácido, por ejemplo reducir la excesiva acidez de ciertos soportes y/o disminuir la tendencia a generar coque, muy habitual en soportes ácidos, y que puede resultar en una prematura pérdida de actividad del catalizador sólido.

En una realización particular el modificador es óxido de cerio. Al respecto se ha demostrado que el Ce(0) tiene una gran capacidad de oxidarse y reducirse, siendo muy útil en el tratamiento de vapores con compuestos oxigenados, como puede ser el caso de la invención. En este sentido cuando el Ce(0) se oxida "retira" el oxígeno de los compuestos del vapor, y cuando el cerio se reduce "devuelve" el oxígeno al coque depositado en el catalizador, oxidando los depósitos de coque a CO₂.

La cantidad de catalizador que se emplea en cada realización particular depende fuertemente de la aplicación concreta, es decir, de la naturaleza del vapor-gas que se desea tratar y de la naturaleza del propio catalizador, ya que hay algunos catalizadores más selectivos y/o de mayor resistencia química y estabilidad térmica que otros. Básicamente se establece una relación que asegure que la difusión externa no sea el paso limitante del proceso de catálisis, según el criterio de Mears [H. Scott Fogler, Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Prentice Hall, 3ª edición]. En función de estos parámetros, se trabaja típicamente con relaciones amplias que varían entre 10/1 y 1000/1 en g de vapor-gas a tratar/g catalizador. En una realización particular la relación está comprendida entre 10/1 y 200/1. No obstante la relación adecuada en cada caso puede determinarse en función del tipo de resina polimérica del composite que se trate y de la naturaleza del catalizador.

El catalizador sólido puede ser de origen comercial o puede ser sintetizado por el experto en la materia según procedimientos conocidos.

De acuerdo con una realización particular el catalizador sólido se prepara según un procedimiento que comprende preparar al menos un óxido de metal soportado sobre un soporte ácido por el método de impregnación húmeda, siguiendo por ejemplo las directrices divulgadas por la IUPAC (1995) Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization. Pure and Applied Chemistry, 67, 1257-1306.

El método de impregnación húmeda comprende a su vez una etapa de calcinación de un compuesto precursor del óxido de metal soportado, donde la temperatura de calcinación depende de la temperatura a la que se va a llevar a cabo el método de tratamiento de la invención. Durante la calcinación, el precursor del óxido (por ejemplo una sal) se transforma en dicho óxido de metal, se fija al soporte y se sinteriza en partículas más grandes. En este sentido es preferible que la temperatura de calcinación sea una temperatura igual o inferior a la que va a utilizarse en el método de tratamiento de la invención para evitar "evoluciones superficiales" durante el mencionado método de tratamiento de la invención, por ejemplo mayores sinterizaciones y pérdida de porosidad del catalizador. Por el término inferior en este contexto se entiende no realizar la calcinación a temperaturas inferiores a 120 °C menos que la temperatura del tratamiento. El óxido de metal de transición obtenido debe ser

reducido posteriormente. En una realización particular en la que el metal de la fase activa es el níquel, el precursor es por ejemplo una sal de níquel (normalmente nitrato), que al calcinarse se convierte en óxido de níquel, y que al reducirse da lugar al metal Ni(0) en el estado metálico (fase activa).

5 El óxido modificador del soporte se puede incluir durante el procedimiento de obtención del catalizador sólido, durante la impregnación húmeda, en forma de precursor de dicho óxido al igual que se hace con el óxido de metal de transición constitutivo de la fase activa del catalizador. El resultado del procedimiento de obtención del catalizador es un catalizador sólido en forma de polvo.

10 En función del origen del catalizador (comercial o sintetizado por un experto en la materia) éste se puede colocar de distinta forma en el reactor.

15 Si el catalizador sólido es comercial se puede adquirir en forma de polvo o con alguna forma geométrica concreta (bolas esféricas, pellets cilíndricos, cilindros agujereados, etc.). En el caso de tener una forma geométrica concreta se puede introducir así en el reactor directamente o bien se puede moler previamente para obtener polvo y utilizarlo de esta forma. Así, en una realización preferente de la invención el catalizador se introduce en el reactor en forma de polvo.

20 En una realización particular el polvo de catalizador sólido se coloca dispersado en el lecho sólido a lo largo de toda la longitud del reactor. En otra realización particular de la invención el catalizador sólido está impregnado sobre un soporte mecánico llamado monolito. Preferentemente el monolito impregnado se sitúa en el centro del reactor, es decir, el reactor se rellena de lecho sólido hasta la mitad de su longitud, se coloca el monolito, y posteriormente el reactor se rellena con lecho sólido hasta el final de su longitud.

25 El monolito típicamente presenta forma de panal y puede ser de cualquier material convencional. En una realización particular el monolito es de un material seleccionado del grupo formado por materiales cerámicos (corderita, mullita, perovskita, α -alúminas, hexa-aluminatos, zeolitas, CSi), compuestos metálicos (aceros ferríticos, aceros austeníticos, aleaciones no férricas basadas en níquel-cromo) y sus mezclas. En una realización más particular el monolito es cerámico, preferentemente corderita.

30 El monolito se obtiene por ejemplo a partir de piezas comerciales, que pueden ser de dimensiones adecuadas para introducir las directamente en el reactor o pueden necesitar ser recortadas en la forma adecuada para el reactor. En una realización particular se recortan en bloques cilíndricos del mismo diámetro interno que el reactor tubular. Su altura es variable dependiendo por ejemplo de la cantidad de catalizador que se desee impregnar en él y de las dimensiones del reactor. En una realización particular, para un reactor que cumple una relación longitud/diámetro de 20/1, la relación altura del monolito / longitud del reactor puede variar entre 1/50 y 1/10, pero dicha relación puede variar dentro de amplios márgenes en función de las dimensiones del reactor y el tipo de resina del composite pirolizado.

35 La función del monolito es ser soporte mecánico del catalizador sólido en polvo. Asimismo, como tiene una estructura de panal, el monolito contribuye a que el vapor-gas que lo atraviesa lo haga uniformemente distribuido a lo largo de toda la sección, evitando caminos preferentes y/o zonas en las que el catalizador no entre en contacto con los vapores-gases, optimizando así el método de la invención. Del mismo modo, asegura la distribución uniforme del catalizador a lo ancho del diámetro del reactor. En definitiva, al optimizar el contacto, se consigue el aprovechamiento máximo del catalizador.

40 En una realización particular, el catalizador sólido se impregna sobre un monolito según un procedimiento que comprende impregnar, por el método de impregnación húmeda, el monolito con el polvo de catalizador. La impregnación húmeda del monolito se hace de forma convencional siguiendo las enseñanzas descritas por ejemplo en publicaciones como: J.A. Gómez-Cuaspud, M. Schmal (2013), Effect of metal oxides concentration over supported cordierite monoliths on the partial oxidation of ethanol, Applied Catalysis B: Environmental 148-149, 1-10; Albert Casanovas, Carla de Leitenburg, Alessandro Trovarelli, Jordi Llorca (2008), Catalytic monoliths for ethanol steam reforming, Catalysis Today 138, 187-192; o Amanda Simson, Earl Waterman, Robert Farrauto, Marco Castaldi (2009), Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 89, 58-64.

45 En general la impregnación del monolito comprende formar una suspensión del catalizador en polvo, que puede ser preparado por un experto en la materia o puede ser de origen comercial como se ha descrito anteriormente, en un disolvente adecuado, sumergir el monolito en dicha suspensión, y secar el monolito impregnado para eliminar el disolvente. Estas etapas pueden repetirse las veces que sea necesario hasta conseguir que el monolito esté impregnado con la cantidad requerida en cada caso de polvo de catalizador. A continuación el monolito impregnado se calienta a una temperatura próxima pero inferior a la que se vaya a utilizar en el método de tratamiento de vapores de la invención, siguiendo el mismo criterio de temperatura que en la calcinación del catalizador anteriormente descrito.

50 En una realización particular, el método de tratamiento comprende situar el monolito que contiene el catalizador sólido impregnado en mitad del reactor, rodeado del lecho sólido. Después de situarlo en el reactor, el catalizador

se somete a una reacción de reducción *in situ* de modo que todos los óxidos de metal que contiene el catalizador se reducen a estado metálico en el propio reactor, tanto el/los metal(es) que comprende(n) la fase activa como el/los metal(es) modificador(es). Estas especies deben encontrarse en estado metálico para cumplir sus respectivas funciones durante el método de tratamiento de la invención. En otra realización particular la reducción puede realizarse *ex situ* y el catalizador ya activo se conserva en un medio no oxidante (sumergido en iso-octano, por ejemplo) hasta su utilización en el tratamiento.

La reducción del óxido u óxidos de metal puede hacerse a priori con cualquier agente reductor capaz de transformar el óxido de metal en cuestión en metal (0). En una realización particular de la reducción, el agente reductor es hidrógeno o monóxido de carbono, preferentemente hidrógeno. La reducción se hace en presencia del agente reductor y un gas inerte que lo disuelve y transporta, por ejemplo H₂ en un gas inerte. Por gas inerte, en el contexto de la invención, debe entenderse cualquier gas capaz de transportar el agente reductor que no provoque reacción química alguna durante su utilización, tal como el N₂. La proporción de agente reductor respecto al gas inerte puede variar dentro de amplios márgenes. En una realización particular la cantidad de agente reductor disuelto en gas inerte puede variar por ejemplo entre el 2% y el 100% [volumen gas reductor/volumen total de mezcla (gas inerte + gas reductor)], más particularmente 5-50%, y preferiblemente alrededor de 10% en volumen de agente reductor en gas inerte. El método de tratamiento de la invención comprende mantener el reactor que contiene el catalizador reducido en condiciones de atmósfera inerte para evitar la oxidación del mismo antes de que ejerza su función. A medida que transcurre el método de la invención, la atmósfera del reactor se transforma en la que se forma por la descomposición de los vapores generados por la pirólisis de la resina del composite.

Los vapores que emergen del reactor después de haberlo atravesado se enfrían y condensan parcialmente, generando un producto líquido y un producto gaseoso. El producto líquido está formando por una fase orgánica (alquitranes) y una fase acuosa (agua con compuestos orgánicos disueltos).

La aplicación del método de la invención permite reducir significativamente la fracción líquida orgánica, aumentar y mejorar la calidad de la fracción líquida acuosa en cuanto a su composición (disminuye el número de compuestos orgánicos disueltos) y aumentar la cantidad y mejorar la calidad de la fracción gaseosa con respecto a la que se obtiene por condensación directa de los vapores de pirólisis.

Así, la fracción orgánica se reduce en general al menos en un 75%, preferiblemente en un 85%, más preferiblemente en un 90%, aún más preferiblemente en un 95%, todavía más preferiblemente en un 97%, y lo más preferiblemente entre 99% y 100% con respecto a la cantidad de fracción orgánica obtenida por condensación directa de los vapores de la pirólisis.

Además se genera una fase acuosa que comprende algún compuesto aprovechable industrialmente (anilina, piridina, fenol, etc.) disuelto en agua, típicamente con una proporción de agua comprendida entre un 30 y un 80% en área de GC-MS, preferiblemente igual o superior a 85%, más preferiblemente igual o superior al 90%.

El producto o fase gaseosa aumenta en general con respecto a la cantidad obtenida tras la condensación directa de los vapores de la pirólisis al menos en un 160% con el método de tratamiento de la invención, preferiblemente hasta el 200% y más preferiblemente hasta el 250%. La composición de la fase gaseosa mejora además con respecto a la de la fase gaseosa obtenida tras condensación directa de los vapores de la pirólisis, en el sentido de que se consiguen elevados porcentajes en H₂, de hasta 40%, preferiblemente de hasta 50%, más preferiblemente de hasta 60% (volumen de H₂ / volumen total de gas), un producto muy valioso tanto como vector energético del futuro como para síntesis química industrial. Al mismo tiempo, el contenido en CO₂ de los gases se reduce significativamente a un tercio de la cantidad de CO₂ que se genera sin el tratamiento de los vapores, preferiblemente a un quinto, más preferiblemente a un sexto. En el producto gaseoso se encuentran además CH₄ y CO, junto con otros componentes en muy baja proporción. Por último se aumenta el poder calorífico por unidad de masa de gas, lo cual significa un mejor rendimiento (mayor aporte calórico) en el caso en el que el producto gaseoso se utilice como combustible.

El método de la invención soluciona por tanto el problema de la baja calidad y difícil aprovechamiento de los productos líquidos y gaseosos generados en los procesos de recuperación de fibras de carbono (FC) de composites residuales por pirólisis. La dificultad de obtener compuestos químicos de utilización industrial, junto con los problemas de operación y obstrucciones que originan los alquitranes producidos en la pirólisis, hace que las actuales plantas industriales de tratamiento de estos residuos simplemente incineren los vapores, aumentando con ello la contaminación ambiental. Este método de la invención mejora significativamente las propiedades de los productos líquidos y gaseosos tratados y obtenidos, haciendo posible su revalorización y comercialización, y evitando que se incineren sin aprovechamiento alguno, que es lo que se viene realizando hasta ahora, y lo cual aumenta las emisiones al medioambiente.

El método de tratamiento de los vapores procedentes de la descomposición térmica de las resinas de la invención, resulta sencillo, eficaz y económico, puede implantarse a gran escala tanto en plantas de producción de CFRP como en plantas de tratamiento de residuos de CFRP y permite la obtención de productos químicos de alto valor añadido. El interés de la invención se potencia si se tiene en cuenta que la dificultad y el coste de la gestión de los productos derivados de la condensación de los vapores suele ser el motivo principal del cierre de estas instalaciones.

Ejemplos**Ejemplo 1**

Método de tratamiento de los vapores generados en la pirólisis de un pre-preg caducado compuesto por FC y polibenzoxacina.

Esta muestra es un ejemplo de residuo procedente de los procesos de fabricación de CFRP. El tratamiento se llevó a cabo a 900 °C y en presencia de un catalizador de níquel (0) soportado en zeolita ZSM-5 en forma protónica (H⁺). Este catalizador fue previamente preparado a partir de la zeolita (producto comercial) y nitrato de níquel hexahidratado, según el método de impregnación húmeda, y posteriormente calcinado a 800°C. Una vez preparada la zeolita impregnada de óxido de níquel en polvo, éste se impregnó sobre un monolito de corderita de dimensiones 1 pulgada de diámetro (2,54 cm) y de 2 cm de altura mediante el método de impregnación húmeda. A continuación se preparó el reactor tubular, introduciendo un relleno de CSi con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm. Con este tamaño de partícula, la densidad del lecho es de 1500 kg m⁻³. En la mitad del relleno se colocó el monolito que contenía el polvo impregnado. A continuación el óxido de níquel fue reducido *in situ* a 800 °C, en presencia de H₂ disuelto en N₂ al 10% en volumen, durante 4 horas. A partir de este momento se hizo pasar N₂ por el reactor tubular para asegurar una atmósfera inerte que preservara al catalizador de la oxidación. A su vez, se calentó hasta la temperatura de tratamiento, 900 °C. Se realizó el método de tratamiento de los vapores durante el tiempo que duró la descomposición por pirólisis de la resina polimérica, haciendo pasar en todo momento un caudal de 1 L min⁻¹ de N₂. A la salida del reactor tubular los vapores se pasaron por una sección de enfriamiento y condensación. Al finalizar el tratamiento se recogieron por un lado los productos líquidos condensados y por otro los gases incondensables. Los resultados que se obtuvieron se resumen a continuación (se incluyen también los resultados del proceso de pirólisis pero sin llevar a cabo el método de tratamiento de la invención de los vapores a modo de comparación):

Rendimiento en líquidos condensados (con respecto a la masa de residuos CFRP inicial, %peso):

Sin tratamiento: 13,5% de fase orgánica y 7% de fase acuosa.

Con tratamiento: 0,6% de fase orgánica y 10% de fase acuosa.

Se consigue la eliminación prácticamente total de la fase orgánica (el 0,6% son pequeñas zonas donde se observan ligeras láminas de aceite adherido en las paredes de los condensadores, pero es tan poca cantidad que no se puede recoger). Esta es una ventaja importantísima del tratamiento, la eliminación de esta fase orgánica (conocida como "tar" o alquitrán), es de gran interés para la industria de la recuperación de FC por pirólisis, ya que se trata de productos pesados, pegajosos, que pueden obstruir la instalación, que son de difícil aprovechamiento y que se clasifican como residuos peligrosos en caso de no poseer una utilización industrial.

Rendimiento (con respecto a la masa de residuos CFRP inicial, % peso) y composición (% vol) de la fase gaseosa:

Sin tratamiento: 5% gas de composición 34-38% CH₄, 21-25% CO₂, 18-20% H₂, 13-17% CO + otros. Poder calorífico superior (PCS) = 24-29 MJ kg⁻¹

Con tratamiento: 13% gas de composición 55-57% H₂, 18-20% CO, 14-16% CH₄, 4-6% CO₂ + otros. PCS= 31-35 MJ kg⁻¹

Otra de las ventajas fundamentales del tratamiento es que la cantidad y la calidad del gas obtenido aumentan significativamente, lo cual es muy importante porque las aplicaciones de este producto son diversas. Por un lado, más del 50% del gas es H₂, producto muy valioso, considerado el combustible limpio del futuro. Por otro lado, la fase gaseosa obtenida tiene una composición asimilable a la del gas de síntesis, de elevada utilización en la industria química para la síntesis de compuestos de amplia utilización (por ejemplo, síntesis química por Fischer-Tropsch, síntesis de metanol, síntesis de gas natural sintético). Por último, es muy importante remarcar la gran disminución de CO₂ en estos gases, lo que hace que su poder calorífico superior sea considerablemente más elevado (cercano al del gas natural) y se pueda usar como combustible.

Composición de la fase acuosa (% area por GC-MS):

Sin tratamiento: 82-83% agua, 6-7% anilina, 5-6% fenol, 4-5% productos orgánicos no fiablemente identificados.

Con tratamiento: 79-87% agua, 13-21% anilina.

Otra ventaja relevante del tratamiento en este ejemplo es que la fase acuosa obtenida está compuesta únicamente por anilina y agua. Así, mientras que la fase acuosa obtenida sin tratamiento debe ser gestionada como residuo peligroso por contener fenol y anilina (además de otros productos orgánicos), que hace que no pueda utilizarse industrialmente (la presencia de fenol perjudica las aplicaciones de la anilina y viceversa), la fase acuosa obtenida con tratamiento, en cambio, puede encontrar aplicaciones industriales ya que la anilina es un compuesto químico muy valioso y de amplia utilización en la industria química (producción de polímeros, herbicidas, explosivos, etc.). Además, en el propio proceso industrial de producción de anilina se obtiene este compuesto disuelto en agua, tal y como es obtenido mediante el tratamiento de la presente invención.

La invención no está limitada a las realizaciones concretas que se han descrito sino que abarca también, por ejemplo, las variantes que pueden ser realizadas por el experto medio en la materia dentro de lo que se

desprende de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de tratamiento de vapores generados en la pirólisis de composites de fibras de carbono que comprende hacer pasar dichos vapores a través de un reactor relleno de un lecho sólido que se encuentra a una temperatura comprendida entre 500°C y 1000°C.
2. Método de tratamiento según la reivindicación 1, en el que el lecho sólido se selecciona del grupo formado por cuarzo, materiales cerámicos y refractarios, coque y sólidos carbonosos procedentes de la pirólisis de biomasa, y sus mezclas.
- 10 3. Método de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que se utiliza el lecho sólido y un catalizador sólido que presenta una función ácida, de reformado, o ambas.
4. Método de tratamiento según la reivindicación 3 en el que el catalizador sólido comprende al menos un óxido de metal de transición soportado sobre un soporte ácido.
- 15 5. Método de tratamiento según la reivindicación 4, donde el óxido de metal de transición se selecciona del grupo de los óxidos de níquel, rutenio, paladio, rodio, platino, iridio y sus mezclas, preferentemente óxido de níquel.
6. Método de tratamiento según la reivindicación 4 o 5 en el que el catalizador sólido comprende además al menos un óxido de metal modificador, que se selecciona del grupo formado por el óxido de lantano, óxido de magnesio, óxido de potasio, óxido de sodio, óxido de calcio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de zinc y mezclas de los mismos.
- 20 7. Método de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el soporte se selecciona del grupo formado por alúmina (α y γ), zeolitas, sílice, titania, materiales mesoporosos, aluminosilicatos amorfos y sus mezclas.
8. Método de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que el catalizador sólido es comercial o se prepara según un procedimiento que comprende preparar al menos un óxido de metal soportado sobre un soporte ácido por el método de impregnación húmeda
- 25 9. Método de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que el catalizador sólido se coloca en el reactor con su forma geométrica de origen comercial.
10. Método de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que el catalizador sólido se utiliza en forma de polvo.
- 30 11. Método de tratamiento según la reivindicación 10, en el que el polvo de catalizador sólido se introduce disperso en el lecho sólido del reactor.
12. Método de tratamiento según la reivindicación 10, en el que el catalizador sólido en forma de polvo está impregnado sobre un monolito de un material seleccionado del grupo formado por materiales cerámicos, compuestos metálicos y sus mezclas.
- 35 13. Método de tratamiento según la reivindicación 12 en el que el monolito es un material cerámico, preferentemente corderita.
14. Método de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, en el que la reducción de el al menos un óxido de metal del catalizador sólido se realiza en el interior del reactor del tratamiento o fuera del reactor antes de su introducción en él.
- 40 15. Método de tratamiento según la reivindicación 14, en el que la reducción se hace in situ en el interior del reactor en presencia de hidrógeno y un gas inerte.
- 45 16. Método de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los vapores resultantes que han atravesado el reactor se enfrían y condensan para dar un producto líquido y un producto gaseoso.



- ②① N.º solicitud: 201530223
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.02.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B29B17/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 03089212 A1 (ENEA ENTE NUOVE TEC) 30.10.2003, página 15, líneas 2-17; figura 13.	1-16
A	EP 2783764 A1 (ELEG CARBON FIBRE INTERNAT GMBH) 01.10.2014, figura 1; párrafos [80-82].	1-16
A	PIMENTA et al. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market Outlook. Waste Management, 2011, Vol. 31, páginas 378-392, tabla 2.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.04.2016

Examinador
A. Rúa Agüete

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08J, B29B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.04.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 03089212 A1 (ENEA ENTE NUOVE TEC)	30.10.2003
D02	EP 2783764 A1 (ELEG CARBON FIBRE INTERNAT GMBH)	01.10.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es el método de tratamiento de los vapores generados en la pirolisis de composites de fibras de carbono para la recuperación de las fibras de carbono contenidas en los composites residuales, mediante el paso de dichos vapores a través de un reactor relleno de un lecho sólido que se encuentra a una temperatura comprendida entre 500 y 1000°C. Con este tratamiento se mejora la calidad de los productos residuales de la etapa de pirolisis, haciendo posible su revalorización y aprovechamiento.

El documento D1 divulga un método de tratamiento de los vapores generados en la pirolisis de composites de fibras de carbono para la recuperación de las fibras de carbono, en el que se somete a los vapores generados a una etapa de oxidación térmica para permitir su revalorización energética en el propio proceso de pirolisis, pero sin realizar una etapa previa de reacción para optimizar su composición. (Ver fig.13).

El documento D2 divulga un método de tratamiento de composites residuales de fibras de carbono mediante pirolisis en el que los vapores generados se hacen pasar a través de un dispositivo de post-combustión a una temperatura comprendida entre 1000 y 1200°C, para su simple incineración. Se persigue la minimización de los residuos de pirolisis y no su revalorización. (Ver párrafos 80 y 82).

Ninguno de los documentos D1 o D2 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para el tratamiento de los vapores generados en la pirolisis de composites de fibras de carbono que comprende su paso a través de un reactor relleno de un lecho sólido, lo que provoca una reducción de la velocidad de paso de los vapores por el reactor, aumentando el grado de conversión de las reacciones químicas en el seno del reactor y obteniendo entonces un gas con un mayor porcentaje de H₂, CO y CH₄ en su composición, en detrimento del CO₂, lo que mejora la calidad de dicho gas residual para su uso posterior como combustible.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 16 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).