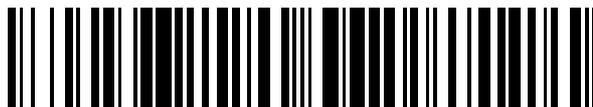


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 939**

21 Número de solicitud: 201931033

51 Int. Cl.:

C10B 53/07 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

C08J 11/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.11.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.05.2020

71 Solicitantes:

**URBASER S.A. (100.0%)
C/ Camino de Hormigueras, 171
28031 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**GUERRERO ALVAREZ, Marta;
GALA BURÓ, Alberto Jesús y
FERNÁNDEZ GIMÉNEZ, Eduardo**

74 Agente/Representante:

GARRIDO PASTOR, José Gabriel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR RESIDUOS PLÁSTICOS EN PRODUCTOS LÍQUIDOS ÚTILES EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA**

57 Resumen:

La invención da a conocer un procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica. El procedimiento comprende obtener un líquido de pirólisis mediante las etapas de a) realizar la fusión y homogeneización de materia prima de residuos plásticos de manera continua; b) realizar el craqueo térmico de la materia prima fundida procedente de la etapa a) en un reactor de craqueo térmico; y c) someter a enfriamiento rápido productos volátiles procedentes de la etapa b). Gracias al procedimiento de la invención se obtiene a la salida de la etapa c) un flujo de salida formado por líquido de pirólisis útil en la industria petroquímica así como gases permanentes de alto poder calorífico.

ES 2 759 939 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere de manera general al campo del reciclaje de residuos, y más concretamente a un procedimiento para la obtención de líquidos de pirólisis de alto valor añadido para su uso como materia prima en la industria petroquímica.

10

Antecedentes de la invención

El consumo cada vez mayor de materiales plásticos ha provocado un incremento en el volumen de sus residuos. Su gestión es motivo de creciente preocupación social debido al agotamiento del espacio destinado a vertederos, la pérdida de materias primas potenciales y la inevitable contaminación medioambiental. La magnitud del problema puede estimarse de forma aproximada a partir de las cifras de consumo de plásticos, ya que muchas de las aplicaciones de los materiales plásticos se caracterizan por tener una vida útil corta (Lopez *et al.*, 2017; Panda *et al.*, 2010).

20

Desde la segunda mitad del siglo XX, la producción de materiales plásticos ha crecido de forma exponencial, ya que ha impulsado el desarrollo de innovaciones pioneras que han permitido mejorar la calidad de vida y bienestar de la sociedad (Al-Salem *et al.*, 2009). Hoy en día, están presentes en un gran número de productos industriales y de consumo, de manera que resulta difícil imaginar la vida diaria sin ellos (Hestin *et al.*, 2015; Lopez *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2015). Según los últimos datos publicados por Plastics Europe (Plastics - the Facts 2018), la producción mundial de plásticos pasó de 1,5 millones de toneladas (Tm) en 1950 a 348 Tm en 2017, de los que solamente 64,4 Tm se produjeron en Europa (18,5%). Se calcula que en el supuesto de que se mantenga la situación actual la producción mundial de plásticos podría triplicarse de aquí a 2050. Durante el año 2017, el polietileno y el polipropileno continuaron siendo los polímeros más demandados, siendo la industria del envase el principal usuario final de este tipo de polímeros (39,7%; 2017) y, por lo tanto, este sector es también responsable de la mayor parte del flujo de residuos plásticos generados (62% del flujo total de residuos plásticos post-consumo en Europa). Esto también se debe a que los plásticos de envases tienen un ciclo de vida mucho más corto comparado con otro tipo de productos plásticos (Achilias *et al.*, 2007).

35

Según los últimos datos publicados por Plastics Europe (Plastics – the Facts 2018), en la Unión Europea se generaron 27,1 Tm de residuos plásticos en el año 2016. De este total, el 27,3% (7,4 Tm) se depositó en vertederos, el 41,6% (11,3 Tm) se valorizó energéticamente y el 31,1% (8,4 Tm) se recicló (principalmente mediante reciclado mecánico). La tasa de vertido en España (46,4%; 2,3 Tm) se sitúa por encima de la media europea (27,3%). De forma análoga a lo que ocurre en Europa, la mayor cantidad de residuos plásticos recogidos en España en el año 2016 correspondieron también a residuos de envases (1,5 Tm), de los cuales el 38,2% tuvo como destino final el vertedero.

40

En este contexto surge por tanto la necesidad de evolucionar hacia una sociedad mucho más

eficiente en el uso de los recursos, fomentando acciones de prevención, reciclado y valorización. Desde el punto de vista de la utilización eficiente de los recursos, es especialmente importante evitar la eliminación de residuos plásticos en los vertederos, ya que supone una pérdida evidente de recursos. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, el porcentaje de depósito de residuos plásticos en los vertederos españoles sigue siendo elevado debido a la falta de alternativas adecuadas. En conclusión, los residuos plásticos, por su composición y su origen derivado del petróleo y, por lo tanto, de una materia prima agotable, son un recurso valioso. De acuerdo a las políticas europeas en materia de medio ambiente se deben impulsar las medidas necesarias para desarrollar métodos de tratamiento que permitan la obtención de nuevos productos o su conversión en una importante fuente de energía. Se debe avanzar hacia una economía circular, baja en carbono y eficiente en el uso de los recursos.

Los principales constituyentes de los residuos plásticos post-consumo son las poliolefinas: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Estos cuatro polímeros representan el 67% del total de plásticos presentes en los residuos sólidos urbanos (RSU). Otros plásticos existentes en los RSU son el poliestireno (PS, 13,3%), poli(cloruro de vinilo) (PVC, 10,3%) y poli(tereftalato de etileno) (PET, 5,3%). Actualmente, la principal vía de reciclado para recuperar el valor intrínseco de estos polímeros es el reciclado mecánico (Ellen MacArthur Foundation, 2016; European Parliamentary Research Service Blog, 2017; Ragaert *et al.*, 2017), que consiste en lavar, triturar y fundir los residuos plásticos para volver a generar granza de plástico recuperado, que posteriormente por moldeo o inyección se transforma en nuevos objetos de plástico reciclado. A pesar de ser la principal vía de reciclado, existen barreras técnicas y económicas para la aplicación del reciclado mecánico (Dahlbo *et al.*, 2018). La granza de plástico recuperado debe cumplir las exigencias de seguridad para la salud y medio ambiente según la aplicación a la que se destine. Debido a la baja compatibilidad de los diferentes tipos de plástico, las propiedades de los plásticos reciclados mecánicamente suelen ser inferiores a las de los polímeros vírgenes. Además, el reciclado mecánico sólo es aplicable a materiales termoplásticos (PE, PP, etc.) y requiere llevar a cabo la separación de los distintos tipos de plásticos para obtener un residuo plástico de alta pureza, es decir, que no esté contaminado con otras fracciones de plásticos u otros materiales para poder garantizar la calidad del producto final. En muchas ocasiones este grado de separación no es técnicamente posible debido a la composición del flujo de residuos plásticos, color o contaminación asociada. Por otro lado, es importante destacar que el reciclado mecánico no se puede llevar a cabo indefinidamente, ya que tras sucesivas etapas de calentamiento y moldeo del plástico, éste pierde progresivamente sus propiedades. Desde un punto de vista económico, el reciclado mecánico no es siempre económicamente viable, ya que el coste del proceso de reciclado no queda cubierto por los beneficios obtenidos por la venta del plástico reciclado. En general, el coste medio de reciclado mecánico se sitúa en torno a 450-800 € por tonelada de plástico procesada. Durante las operaciones de pretratamiento y clasificación, se suele producir una merma del material del 35%. El rendimiento del reciclado mecánico del material restante es de aproximadamente el 75%. Por tanto, teniendo en cuenta todo lo anterior, por cada tonelada de residuo plástico procesado se obtendrán menos de 500 kg de plástico reciclado. El precio de mercado de los plásticos reciclados varía en torno a 650-1000 € por tonelada, valor que, teniendo en cuenta el rendimiento del proceso, se transforma en 350-500 € por tonelada de residuo plástico procesado (Hestin *et al.*, 2015). Por lo tanto, en muchas ocasiones los costes del reciclado mecánico son mayores que los beneficios obtenidos por la venta del plástico reciclado.

Además, la carencia de un marco claro para aplicar la condición de fin de residuo supone también una barrera para la comercialización de los materiales plásticos reciclados. Teniendo en cuenta
5 las barreras del reciclado mecánico, en la actualidad solamente dos tipos de polímeros procedentes de RSU se reciclan mecánicamente: HDPE y PET. El reciclado mecánico de otro tipo de residuos plásticos no es económicamente viable debido a la falta de cantidad (producción constante) y/o calidad (homogeneidad), siendo necesario considerar otras alternativas de gestión sostenible. Esto es especialmente importante, para el caso del plástico en película (principalmente polietileno de baja
10 densidad), ya que es el polímero más abundante en los residuos plásticos post-consumo (Dahlbo *et al.*, 2018; Diaz-Silvarrey y Phan, 2016; Horodytska *et al.*, 2018; Kunwar *et al.*, 2016).

La principal alternativa al reciclado mecánico es el reciclado químico, un proceso más complejo y costoso pero que permite tratar plásticos muy degradados o heterogéneos. El objetivo del reciclado
15 químico o terciario es la transformación de los residuos plásticos en cadenas de hidrocarburos que puedan emplearse como materias primas para la industria petroquímica o como combustibles. Los métodos pueden ser químicos o termoquímicos, dependiendo del tipo de polímero, y se pueden clasificar en cinco grandes grupos: despolimerización química o solvólisis (hidrólisis, alcoholólisis, glicólisis, aminólisis, etc.), gasificación con mezclas de oxígeno/vapor de agua para la obtención de gas de síntesis
20 (CO+H₂) que puede utilizarse como materia prima petroquímica o para la producción de energía, craqueo térmico, craqueo catalítico e hidrocraqueo.

De los procesos anteriormente indicados, el proceso de craqueo térmico (también denominado pirólisis) se perfila como una de las alternativas más prometedoras para el tratamiento de residuos
25 plásticos (principalmente LDPE) (Czajcyńska *et al.*, 2017; Diaz-Silvarrey y Phan, 2016; Khoo, 2019; Lopez *et al.*, 2017, Sharuddin *et al.*, 2016; Singh *et al.*, 2019; Sriningsih *et al.*, 2014; Syamsiro *et al.*, 2014; Park, 2019). Para la obtención de líquidos de pirólisis de alta calidad, que puedan utilizarse como combustibles de automoción y/o como materia prima para la obtención de nuevos productos, se ha recurrido al empleo de catalizadores, para disminuir la temperatura de operación y el tiempo de residencia, mejorando la
30 calidad del producto líquido obtenido (Santos *et al.*, 2018). Sin embargo, los procesos de craqueo catalítico directo presentan también importantes limitaciones, tales como la dificultad de recuperar el catalizador después de su uso, lo que incrementa los costes de operación (Santos *et al.*, 2018), o el elevado contenido en olefinas de los productos obtenidos (Escola *et al.*, 2011). Además, el contacto directo del catalizador con los residuos plásticos provoca su rápida desactivación por deposición de coque
35 y envenenamiento debido a la presencia de elementos, tales como cloro, azufre, nitrógeno y metales contenidos en algunos de los aditivos utilizados para mejorar las propiedades de los polímeros (Escola *et al.*, 2011; López *et al.*, 2011).

Como alternativa al proceso de craqueo catalítico directo, algunos autores han planteado la
40 realización de un proceso en dos etapas (Artetxe *et al.*, 2012; Escola *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2019; Syamsiro *et al.*, 2014), una primera etapa de craqueo térmico, seguido de una segunda etapa de mejora catalítica de la calidad de los líquidos de pirólisis. Este proceso en dos etapas permite resolver el problema de la rápida desactivación del catalizador comentado anteriormente, sin embargo, aumenta la

complejidad y los costes operacionales del proceso.

5 El documento ES2706283T3 se refiere a un proceso para la conversión de material plástico en combustible diésel. Se usan plásticos heterogéneos como materia prima para realizar su pirólisis y posteriormente se transfieren los gases obtenidos a un medio de convertidor catalítico para alterar su estructura molecular.

10 El documento US2018010050A1 se refiere a un método para recuperar hidrocarburos de residuos plásticos, en particular residuos ricos en poliolefinas, por medio de craqueo termolítico que comprende fundir el residuo plásticos en dos dispositivos de calentamiento, en el que una corriente de recirculación derivada del reactor de craqueo y purificada en un sistema de separador se mezcla con el residuo plástico fundido del dispositivo de calentamiento. La corriente de plástico mixta se calienta adicionalmente en el segundo dispositivo de calentamiento, y desde ahí se guía al interior del reactor de craqueo, en el que se someten a craqueo los materiales de plástico, y por medio de destilación posterior se separan en componentes de bajo punto de ebullición y diésel.

20 Por tanto, sigue existiendo en la técnica la necesidad de un procedimiento alternativo que permita convertir residuos plásticos (principalmente LDPE), que en la actualidad principalmente se depositan en vertedero, en líquidos de pirólisis de alta calidad y valor añadido, que puedan utilizarse como materia prima para la industria petroquímica para la producción de nuevos plásticos u otros productos (disolventes, extractantes, hidrocarburos, etc.), sin utilizar ningún tipo de catalizador. Es deseable además que el procedimiento presente un rendimiento mejorado y un coste reducido en comparación con procedimientos alternativos conocidos en el estado de la técnica.

25 Sumario de la invención

30 Para resolver el problema técnico anterior, la presente invención da a conocer un procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica, que comprende obtener un líquido de pirólisis mediante las etapas de:

- a) realizar la fusión y homogeneización de materia prima de residuos plásticos de manera continua;
- b) realizar el craqueo térmico de la materia prima fundida procedente de la etapa a) en un reactor de craqueo térmico; y
- 35 c) someter a enfriamiento rápido productos volátiles procedentes de la etapa b);
mediante lo cual se obtiene a la salida de la etapa c) un flujo de salida formado por líquido de pirólisis útil en la industria petroquímica así como gases permanentes de alto poder calorífico.

40 A continuación se proporciona una descripción detallada de algunas realizaciones preferidas del procedimiento según la presente invención. Sin embargo, no se pretende que dicha descripción detallada limite de ninguna manera el alcance de protección buscado por la presente invención, definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas y los equivalentes técnicos de las mismas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

5 Según una realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento de pirólisis en continuo y sin catalizador para convertir residuos plásticos, preferiblemente película de polietileno de baja densidad y polipropileno, en productos líquidos de alto valor añadido útiles para utilizarse como materia prima en la industria petroquímica para la obtención de nuevos productos, preferiblemente nuevos plásticos.

10 El procedimiento comprende obtener un líquido de pirólisis mediante las etapas de:

- a) realizar la fusión y homogeneización de materia prima de residuos plásticos de manera continua;
- b) realizar el craqueo térmico de la materia prima fundida procedente de la etapa a) en un reactor de craqueo térmico; y
- 15 c) someter a enfriamiento rápido productos volátiles procedentes de la etapa b);

mediante lo cual se obtiene a la salida de la etapa c) un flujo de salida formado por líquido de pirólisis útil en la industria petroquímica así como gases permanentes de alto poder calorífico.

20 Además, según la realización preferida de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa previa de acondicionamiento de la materia prima de residuos plásticos, antes de la etapa a), para eliminar compuestos no deseados y homogeneizar la materia prima.

25 La etapa previa de acondicionamiento de la materia prima de residuos plásticos (preferiblemente balas de película de plástico procedentes de plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos) es un punto clave para mejorar la eficiencia y estabilidad operacional del procedimiento y obtener líquidos de pirólisis de alta calidad y composición constante, factores necesarios para garantizar un mercado final del producto. Según una realización preferida de la presente invención, la etapa previa de acondicionamiento comprende una etapa seleccionada de separación óptica, trituración, cribado, separación magnética y/o

30 de Foucault, centrifugación, separación densimétrica, aglomeración y cualquier combinación de las mismas. De este modo, se eliminan de la materia prima compuestos no deseados, tales como fracción orgánica, papel, cartón, metal, vidrio, etc.

35 La etapa previa de acondicionamiento según la realización preferida también comprende la aglomeración o densificación de la materia prima hasta una densidad de 200-450 kg/m³.

40 El producto acondicionado obtenido tras la etapa previa de acondicionamiento, y que servirá como materia prima para la etapa a) tal como se describe en más detalle a continuación en el presente documento, es un aglomerado que contiene más del 90% en peso de polietileno de baja densidad, un tamaño de entre 10 y 30 mm y un contenido máximo en humedad del 15% en peso. El resto del material puede comprender polietileno de alta densidad y polipropileno (siendo la suma de ambos polímeros inferior al 10% en peso), menos del 5% en peso de poliestireno y menos del 2% en peso de otros plásticos, tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(cloruro de vinilo).

Además, el producto acondicionado comprende preferiblemente un poder calorífico inferior (PCI) mayor de 9500 kcal/kg, un contenido en carbono mayor del 80% en peso y un contenido en hidrógeno mayor del 13% en peso.

5

Tras el acondicionamiento en la etapa previa anteriormente descrita, se somete la materia prima de residuos plásticos (en este caso el producto acondicionado) al procedimiento de conversión propiamente dicho según la presente invención. Tal como se mencionó anteriormente, dicho procedimiento comprende tres etapas.

10

En la primera etapa (etapa a) se realiza la fusión y homogeneización de la materia prima de residuos plásticos de manera continua, mediante extrusora que introduce la materia prima de forma cíclica en secuencia alterna en dos cámaras de trasvase previamente inertizadas (preferiblemente con nitrógeno), provistas de medios de agitación, con el fin de obtener un proceso continuo. Así, la etapa a) se divide preferiblemente en las siguientes subetapas:

15

- en primer lugar, llenar una primera cámara de trasvase;
- cuando dicha primera cámara de trasvase está llena, detener el llenado de la primera cámara de trasvase y comenzar a llenar una segunda cámara de trasvase;
- de manera simultánea con el llenado de la segunda cámara de trasvase, calentar la materia prima en la primera cámara de trasvase y presurizar con nitrógeno;
- tras alcanzar la temperatura y presión apropiadas, alimentar la materia prima fundida al reactor de craqueo de la etapa b); y
- repetir de manera cíclica las etapas anteriores, alternando el llenado, calentamiento y

20

presurización de las cámaras de trasvase primera y segunda.

25

Preferiblemente, durante la etapa a) se calienta la materia prima en las cámaras de trasvase hasta alcanzar una temperatura de entre 270-310°C, con el objetivo de disminuir la viscosidad del material, y se presuriza con nitrógeno hasta alcanzar un valor de presión de entre 1-5 barg por encima de la presión de funcionamiento del reactor de craqueo térmico de la etapa b), descrita más adelante.

30

Una vez alcanzadas las condiciones de trabajo de la primera cámara de trasvase, se procede a la alimentación de la materia prima fundida desde esta cámara de trasvase a la etapa b) de craqueo térmico por gradiente de presión. Durante el tiempo de acondicionamiento de la materia prima de la primera cámara de trasvase y alimentación al reactor de craqueo térmico, se realiza el llenado de la segunda cámara de trasvase y el procedimiento comienza de nuevo.

35

El uso del sistema de doble cámara de trasvase permite homogeneizar y estabilizar la operación, ya que al tener una doble cámara se pueden amortiguar posibles fallos o cambios en las condiciones del material que se alimenta desde la extrusora. Además, este sistema permite el uso de un gradiente de presión para realizar el trasvase del polímero fundido prescindiendo de elementos mecánicos como tornillos sinfín, etc.

40

Según una realización de la invención, las cámaras consisten en depósitos cilíndricos
construidos en acero con fondo klopper y el sistema de calentamiento de estos depósitos puede
realizarse mediante gases calientes procedentes del quemador (empleado para el aprovechamiento
energético del gas generado durante el proceso de craqueo térmico) o mediante una camisa de aceite
5 térmico.

En la segunda etapa (etapa b) se realiza el craqueo térmico de la materia prima fundida
procedente de la etapa a) en un reactor de craqueo térmico. El craqueo térmico se realiza preferiblemente
en unas condiciones de temperatura de entre 375-525°C, a una presión de entre 1-20 barg y con un
tiempo de residencia de entre 0,5 y 5 h (definido como la cantidad de material en el interior del reactor en
10 kg dividido entre la velocidad de alimentación en $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$).

Más preferiblemente, las condiciones de craqueo térmico son una temperatura de entre 400-
450°C, una presión de entre 1-10 barg y un tiempo de residencia de entre
0,5-2 h.
15

Para la realización del procedimiento según la realización preferida de la presente invención, el
reactor de la etapa de craqueo térmico es un reactor continuo de tanque agitado (denominado reactor de
mezcla completa). El craqueo es exclusivamente térmico, en ausencia de cualquier catalizador, de modo
que se evita el riesgo asociado a su desactivación (por deposición de coque y envenenamiento debido a
20 la presencia de elementos, tales como cloro, azufre, nitrógeno y metales contenidos en algunos de los
aditivos utilizados para mejorar las propiedades de los polímeros), consumo, recuperación y gestión como
residuo del mismo. Esto permite adicionalmente reducir los costes asociados con el procedimiento de la
presente invención.

Según la realización preferida de la presente invención, para la realización de la etapa de
craqueo térmico no es necesario el uso de ningún gas de arrastre inerte. La presión que se consigue en el
reactor de forma autógena, con los propios gases formados durante la degradación del material
polimérico, es suficiente para impulsar los productos volátiles producidos hasta la siguiente etapa c) del
procedimiento.
25

Para la realización del procedimiento de la presente invención mediante procedimiento continuo,
el procedimiento comprende además extraer en continuo un sólido generado durante el craqueo térmico
de la etapa b). Esta extracción puede realizarse mediante dispositivos mecánicos, tales como por ejemplo
una centrífuga o un sistema de filtración en caliente. El polímero líquido craqueado, libre de sólidos, se
30 recircula nuevamente al reactor de craqueo térmico de la etapa b), manteniendo en todo momento el nivel
de llenado del mismo constante.

Según una realización de la invención, el sistema de extracción de sólido es específicamente
diseñado para un reactor a presión permitiendo separar el sólido de la fase líquida y devolver el producto
40 libre de sólido al reactor manteniendo el nivel constante. Este sistema consta de un intercambiador de
calor, un tanque pulmón, un filtro de seguridad, un filtro automático con una malla de 1 – 40 micras,
sistema de bombeo hacia el reactor, un segundo intercambiador de calor y sistema auxiliar de limpieza y
mantenimiento.

En la tercera etapa del procedimiento (etapa c), se realiza el enfriamiento rápido de productos volátiles procedentes de la etapa b) de craqueo térmico. El enfriamiento rápido se realiza, por ejemplo, mediante el uso de intercambiadores de carcasa y tubos (utilizando como agente refrigerante una mezcla de agua y monoetilenglicol al 30% en vol.) o mediante enfriamiento directo o "quenching" empleando los líquidos de pirólisis generados en el propio proceso. Como resultado del enfriamiento de la etapa c), se obtiene un flujo de salida a una temperatura inferior a 80°C, más preferiblemente inferior a 50°C, formado por líquidos de pirólisis y gases permanentes. Los líquidos de pirólisis se recogen en un tanque provisto de un sistema mecánico de agitación, en el que se almacenan en atmósfera inerte y a una temperatura superior al punto de niebla para evitar la congelación de las parafinas.

Como resultado del craqueo térmico en las condiciones idóneas se obtienen líquidos de pirólisis de alta calidad formados por una mezcla de hidrocarburos con un índice de bromo bajo de entre 20-35 g Br₂/100 g muestra, lo que indica que la concentración de olefinas es baja y la repercusión sobre la estabilidad a la oxidación es positiva, así como un bajo contenido en heteroátomos (N, S, O, Cl, Br) y metales, lo que es particularmente positivo para su uso en procesos catalíticos posteriores de la industria petroquímica.

Como resultado del craqueo térmico se obtienen, además de los líquidos de pirólisis, gases permanentes formados por H₂ e hidrocarburos C₁-C₆, (principalmente gas rico en compuestos C₄), de alto poder calorífico, similar al del butano comercial.

Según una realización preferida de la presente invención, los gases permanentes se llevan a un quemador utilizado para cubrir los requerimientos energéticos del propio procedimiento. Debido a la cantidad y calidad del gas generado durante el craqueo térmico, el procedimiento resulta autosuficiente desde un punto de vista energético e incluso puede llegar a ser excedentario, en cuyo caso, el gas sobrante no utilizado para cubrir los requerimientos energéticos del procedimiento se llevará a un motor alternativo de combustión interna para producción de electricidad.

A continuación se describe un ejemplo práctico de implementación del procedimiento según la presente invención, facilitado únicamente a modo de ejemplo ilustrativo y en ningún modo limitativo del procedimiento según la presente invención.

EJEMPLO 1

En este ejemplo, se llevó a cabo el procedimiento de la invención en una planta piloto que comprendía un reactor continuo de acero inoxidable de 250 l de capacidad calentado por resistencias eléctricas y dotado de agitación mecánica. Como materia prima se utilizó polietileno de baja densidad en formato granza preparado según el procedimiento descrito en el presente documento a partir de balas de película de plástico blanco de la línea todo uno de la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos (RSU) de Zaragoza (recuperadas por triaje manual en cabina de voluminosos). Se fundieron 500 kg de materia prima en atmósfera inerte y se calentaron a 275°C. Se presurizó la cámara de fusión con nitrógeno y se trasvasó el material al reactor de craqueo térmico por gradiente de presión a una velocidad

de 40 kg/h, manteniendo constante el nivel de llenado del reactor durante todo el procedimiento. Se llevó a cabo el craqueo a aproximadamente 420°C y a una presión autógena de 6 bar, con agitación a 50 rpm, en estado estacionario durante varias horas. El producto líquido resultante del craqueo térmico es una mezcla de hidrocarburos con un contenido bajo en olefinas (índice de bromo: 31 g/100 g de muestra) y contaminantes (véase la tabla 1). El contenido en agua es inferior a 130 ppm y el contenido en compuestos aromáticos es de aproximadamente el 32% en peso.

Tabla 1. Contaminantes de los líquidos de pirólisis obtenidos por craqueo térmico según el ejemplo 1.

Componente	mg/kg
Azufre	< 7
Nitrógeno (básico)	< 60
Cloro total	< 3
Oxígeno	< 0,5
Flúor	< 1
Bromo	< 1
Metales	< 20
Fe	< 10
P	< 6
Si	< 1
Otros	< 0,5

10

El gas de craqueo térmico obtenido según la realización del ejemplo 1 está formado mayoritariamente por cis-2-buteno (aproximadamente el 30% en vol.) y tiene un poder calorífico similar al del butano comercial (11.000 kcal/kg). La densidad del gas es de aproximadamente 1,8 kg/Nm³ y el peso molecular medio es de aproximadamente 41 g/mol.

15

Por tanto, el procedimiento según la presente invención proporciona varias ventajas con respecto a las alternativas conocidas de la técnica anterior. Una ventaja principal es la posibilidad de realizar el procedimiento de pirólisis sin la necesidad de un arrastre auxiliar con gas nitrógeno y sin necesidad de contar con una fuente exterior de energía. La presión que se consigue en el reactor de craqueo de forma autógena, con los propios gases que se generan al aportar calor, es suficiente para impulsar el producto gaseoso hasta la etapa c) de enfriamiento (en el caso de la parte condensable) o hasta un quemador o motor de combustión interna en el caso de los gases permanentes. En el resto de procedimientos de pirólisis de la técnica anterior, que se realizan a presión atmosférica o a vacío en el reactor principal, este arrastre se consigue con nitrógeno, lo cual supone mayor gasto y además reduce el poder calorífico del gas dificultando su utilización como combustible. En el caso del procedimiento planteado, este gas tiene un poder calorífico similar al del butano comercial, lo cual, sumado a que se genera en una cantidad importante (8 – 15% en peso de la alimentación), propicia que el procedimiento sea autosuficiente desde el punto de vista energético e incluso puede llegar a ser excedentario, en cuyo caso se quemará el gas sobrante en un motor alternativo de combustión interna para producir electricidad.

30

Otra ventaja que ofrece el procedimiento de la presente invención es que no necesita catalizador para su funcionamiento, con lo cual se evita el riesgo de su desactivación, el consumo y la gestión como residuo del mismo. Además, las condiciones de procedimiento propician que se obtengan unos líquidos de pirólisis de alto valor añadido con un índice de bromo bajo, lo que indica que la concentración de olefinas es baja y la repercusión sobre la estabilidad a la oxidación es positiva.

Otra ventaja del procedimiento según la presente invención es un contenido en heteroátomos (N, S, O, Cl, Br) y metales muy bajo del producto obtenido, lo cual es particularmente positivo para su utilización en procedimientos catalíticos posteriores de la industria petroquímica. Esto se debe a la combinación de dos factores, la etapa previa de acondicionamiento realizada para asegurar que el material de alimentación cumpla los requisitos exigidos por el procedimiento y el modo en el que se realiza el craqueo térmico, con el que se consigue que muchas de las sustancias no deseadas que no se han conseguido eliminar en la etapa previa de acondicionamiento se queden retenidas en el sólido.

Aunque se ha descrito la presente invención con referencia a realizaciones preferidas de la misma, el experto en la técnica entenderá que pueden aplicarse modificaciones y variaciones a dichas realizaciones sin por ello alejarse del alcance de protección conferido por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica, comprendiendo el procedimiento obtener un líquido de pirólisis mediante las siguientes etapas de:
- 5
- 2.
- a) realizar la fusión y homogeneización de materia prima de residuos plásticos de manera continua;
- b) realizar el craqueo térmico de la materia prima fundida procedente de la etapa a) en un reactor de craqueo térmico; y
- 10
- c) someter a enfriamiento rápido productos volátiles procedentes de la etapa b);
- mediante lo cual se obtiene a la salida de la etapa c) un flujo de salida formado por líquido de pirólisis útil en la industria petroquímica así como gases permanentes de alto poder calorífico.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa a) comprende introducir materia prima de forma cíclica en secuencia alterna en dos cámaras de trasvase, comprendiendo:
- 4.
- 20
- en primer lugar, llenar una primera cámara de trasvase;
- cuando dicha primera cámara de trasvase está llena, detener el llenado de la primera cámara de trasvase y comenzar a llenar una segunda cámara de trasvase;
- de manera simultánea con el llenado de la segunda cámara de trasvase, calentar la materia prima en la primera cámara de trasvase y presurizar con nitrógeno;
- 25
- tras alcanzar la temperatura y presión apropiadas, alimentar la materia prima fundida al reactor de craqueo de la etapa b); y
- repetir de manera cíclica las etapas anteriores, alternando el llenado, calentamiento y presurización de las cámaras de trasvase primera y segunda.
- 30
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la materia prima se calienta hasta 270-310°C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por que la materia prima se presuriza hasta 1-5 barg por encima de la presión de funcionamiento del reactor de craqueo térmico de la etapa b).
- 35
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que las cámaras de trasvase se inertizan previamente.
- 40
8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que las cámaras de trasvase se inertizan previamente con nitrógeno.

ES 2 759 939 A1

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que las cámaras de trasvase comprenden medios de agitación.
- 5 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) de craqueo térmico se realiza a una temperatura de 375-525°C, a una presión de 1-20 barg y con un tiempo de residencia de entre 0,5 y 5 h.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la etapa b) de craqueo térmico se realiza a una temperatura de 400-450°C, a una presión de 1-10 barg y con un tiempo de residencia de entre 0,5 y 2 h.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) de craqueo térmico se realiza sin catalizador.
- 15 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende además extraer en continuo un sólido generado durante la etapa b) de craqueo térmico.
- 20 14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que comprende además recircular un líquido procedente del craqueo térmico, libre de sólidos, de nuevo a la etapa b) de craqueo térmico.
- 25 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura del flujo de salida de la etapa c) es inferior a 80°C.
- 30 16. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la temperatura del flujo de salida de la etapa c) es inferior a 50°C.
- 35 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el líquido de pirólisis del flujo de salida está compuesto por una mezcla de hidrocarburos con índice de bromo bajo de entre 25-35 g Br₂/100 g de muestra, así como un bajo contenido en heteroátomos y en metales.
- 40 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los gases permanentes del flujo de salida están formados por H₂ e hidrocarburos C₁-C₆ de alto poder calorífico.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los gases permanentes del flujo de salida se llevan a un quemador para cubrir requerimientos energéticos del propio procedimiento.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que

ES 2 759 939 A1

comprende una etapa previa de acondicionamiento de la materia prima de residuos plásticos, antes de la etapa a), para eliminar compuestos no deseados y homogeneizar la materia prima.

- 5 21. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que la etapa previa comprende una etapa seleccionada de separación óptica, trituración, cribado, separación magnética y/o de Foucault, centrifugación, separación densimétrica, aglomeración y cualquier combinación de las mismas.
- 10 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado por que la etapa previa comprende densificar la materia prima hasta una densidad de 200-450 kg/m³.
- 15 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado por que tras la etapa previa de acondicionamiento se obtiene un producto acondicionado que servirá de materia prima para la etapa a), y que es un aglomerado con más del 90% en peso de polietileno de baja densidad, con un tamaño de entre 10 y 30 mm y un contenido máximo en humedad del 15% en peso.
- 20 24. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que el producto acondicionado comprende menos del 10% en peso en total de polietileno de alta densidad y propileno, menos del 5% en peso de poliestireno y menos del 2% en peso de otros plásticos.
- 25 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, caracterizado por que el producto acondicionado comprende además un poder calorífico inferior mayor de 9500 kcal/kg, un contenido en carbono mayor del 80% en peso y un contenido en hidrógeno mayor del 13% en peso.
- 30 26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la materia prima de residuos plásticos comprende película de polietileno de baja densidad y polipropileno.



②① N.º solicitud: 201931033

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.2019

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MX 2017001934 A (PK CLEAN TECH INC) 19/09/2017, página 2, línea 22- página 4, línea16; página 12, líneas 2-8; página 14, líneas 15-19; figuras 1, 6, 9.	1,8-24
Y		2-7
Y	MX 2014009849 A (VADXX ENERGY LLC) 14/08/2015, página 29	2-7
A	PANDA A K et al. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. Renewable and sustainbale energy reviews, 01/01/2010, Vol. 14, Nº 1, Páginas 233 - 248, ISSN 1364-0321, <DOI: doi:10.1016/j.rser.2009.07.005>. 3.5.3.2. Thermal carcking, 4.1. Thermal pyrolysis of polyolefins, 4. 3.1. Effecto of feed composition (type of polymer) on product yield distribution, 4.3.5. Effect of reactor type.	1-24
A	BUTLER E et al. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. Waste and Biomass Valorization , 31/07/2011, Vol. 2, Nº 3, Páginas 227 - 255, ISSN 1877-2641 (print), <DOI: doi:10.1007/s12649-011-9067-5>. Pyrolysis of Mixed Plastic Waste/Co-Pyrolysis.	1-24
A	EP 2135923 A1 (BAJUS MARTIN et al.) 23/12/2009, Ejemplo 1.	1-24
A	DE 4423394 C1 (BAUFELD OEL GMBH) 28/03/1996, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT, reivindicación 1.	1-24
A	UDDIN M A et al. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. Polymer degradation and stability, 01/04/1997, Vol. 56, Nº 1, Páginas 37 - 44, ISSN 0141-3910, <DOI: doi:10.1016/S0141-3910(96)00191-7>. Material balance for termal and catalytic (SA-2) degradation of various types of polyethylene.	1-24
A	ANUAR SHARUDDIN SHAFFERINA DAYANA et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy conversión and management, 10/03/2016, Vol. 115, Páginas 308 - 326, ISSN 0196-8904, <DOI: doi:10.1016/j.enconman.2016.02.037>. 2. Pyrolysis of plastics.	1-24

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
29.04.2020

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/3



- ②¹ N.º solicitud: 201931033
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.2019
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 8420875 B1 (MACKAY IAN et al.) 16/04/2013, reivindicaciones 1 y 9.	1-24
A	US 2015080624 A1 (GEPHART STEPHEN B et al.) 19/03/2015, reivindicación 1.	1-24
A	WO 2010049824 A2 (BL LAB SP Z O O) 06/05/2010, reivindicaciones 17-21.	1-24
A	US 2018010050 A1 (VAN DER REE TEUNIS et al.) 11/01/2018, reivindicación 1.	1-24
A	FR 2265040 A1 (SCHINDLER & CO JACQUES) 17/10/1975, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.	1-24
A	AUXILIO ANTHONY R et al. An experimental study on thermo-catalytic pyrolysis of plastic waste using a continuous pyrolyser. Waste management, 19/05/2017, Vol. 67, Páginas 143 - 154, ISSN 0956-053X, <DOI: doi:10.1016/j.wasman.2017.05.011>. 2.3 Procedure.	1-24

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
29.04.2020

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C10B53/07 (2006.01)

C10G1/10 (2006.01)

C08J11/10 (2006.01)

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

C08J, C10B, C10G

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, TXPUS, TXPWO, TXPCN, TXPSPJ, TXPSPK, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC, GOOGLE, GOOGLE PATENT, GOOGLE SCHOLAR.