(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 389 799**

(21) Número de solicitud: 201100139

(51) Int. Cl.:

C08J 11/12	(2006.01)
B09B 3/00	(2006.01)
B01J 29/89	(2006.01)
B01J 23/28	(2006.01)
B01J 23/42	(2006.01)
B01J 23/44	(2006.01)
B01J 23/75	(2006.01)
B01J 23/755	(2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación: **10.02.2011**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **31.10.2012**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **31.10.2012**

(71) Solicitante/s:
URBASER, S.A. (100.0%)
Avda. de Tenerife, 4 y 6
28703 San Sebastián de los Reyes, Madrid, ES

(72) Inventor/es:
SERRANO GRANADOS, David Pedro;
AGUADO ALONSO, José;
ESCOLA SÁEZ, José María;
GARCÍA SÁNCHEZ, Alicia y
BRIONES GIL, Laura

(74) Agente/Representante:
GARRIDO PASTOR, José Gabriel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO EN DOS ETAPAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES TIPO GASÓLEO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS.**

(57) Resumen:
La invención se refiere a un procedimiento para la conversión de residuos plásticos preferiblemente poliolefínicos para dar combustibles tipo gasóleo mediante un procedimiento continuo o discontinuo en dos etapas. La primera etapa del procedimiento consiste en un craqueo térmico seguido a continuación por una etapa de hidrorreformado catalítico a presión de hidrógeno y utilizando como catalizador Me/Al-SBA-15 y/o Me/Al-MCM-41,siendo Me un metal seleccionado preferiblemente del grupo compuesto por Ni, Mo, Co, Pd y Pt. El procedimiento permite obtener rendimientos a gasóleos (hidrocarburos C_{13}-C_{40}) superiores al 50%, con contenidos en olefinas muy reducidos.
Asimismo, el resto de productos también tienen interés como combustibles dado que se trata de hidrocarburos gaseosos (C_1-C_4) y gasolinas (C_5-C_{12}).

ES 2 389 799 A1

DESCRIPCION

PROCEDIMIENTO EN DOS ETAPAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES TIPO GASÓLEO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Campo de la invención

La presente invención se refiere de manera general al campo del reciclado de plásticos usados, y de manera más específica a un procedimiento en dos etapas para la obtención de combustibles a partir de dichos plásticos.

Antecedentes de la invención

Los residuos plásticos constituyen en la actualidad un problema medioambiental de entidad, que es motivo de preocupación creciente en las sociedades avanzadas. La magnitud del problema puede estimarse a partir de los datos de producción de plásticos así como de los residuos generados a partir de ellos. La producción mundial de plásticos en 2007 fue de 260 millones de toneladas de las que 52,5 millones corresponden a la Unión Europea. Por otra parte, los principales componentes de la corriente de residuos plásticos son las poliolefinas: polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de alta densidad (PEAD) y polipropileno (PP). El destino final de estos residuos en Europa en la actualidad es principalmente el vertedero (50%), siendo el porcentaje del reciclado y la valorización energética del 21% y 29%, respectivamente (Asociación de fabricantes de plásticos en Europa (APME), The Compelling Facts About Plastics 2007, www.plasticseurope.org, Bruselas, 2008). Es de prever que el porcentaje de las últimas opciones crezca debido a la acción de las diferentes directivas comunitarias.

En efecto, existe un esfuerzo constante por reducir la cantidad de residuos de plásticos enviados a vertederos, impulsado por las Directivas de la UE. Con respecto a esto, la Directiva 2008/98/CEE sobre residuos establece la reutilización y el reciclado del 50% de papel, metal, plásticos y vidrio en 2020 para todos los países miembros. Se

pretende que la implementación de esta medida (al menos para plásticos) conduzca a un desarrollo de nuevas tecnologías para tratar estos residuos.

Un efecto inmediato de la presión social y de las directivas comunitarias es la aparición de nuevas tecnologías que tratan de resolver los nuevos problemas planteados por los residuos plásticos. Dentro de las diferentes alternativas, una opción de interés es la valorización de los residuos plásticos a combustibles tipo gasolinas y gasóleos mediante procedimientos catalíticos. El craqueo catalítico de poliolefinas mediante catalizadores sólidos ácidos (zeolitas, sílices-alúminas, MCM-41) es un campo que ha sido objeto de numerosas publicaciones que han demostrado su viabilidad (Sharratt, P. N.; Lin, Y. H.; Garforth, A. A.; Dwyer, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, *36*, 5118; Audisio, G., Bertini, F.; Beltrame, P. L.; Carniti, P. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992, *57*, 191; Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, *39*, 1177). Esta tecnología de craqueo catalítico presenta las ventajas añadidas de reducir la temperatura de trabajo así como de obtener una distribución de productos más estrecha que la obtenida en un craqueo térmico simple. De este modo, se han construido varias instalaciones para el craqueo catalítico de poliolefinas, destacando la localizada en Zabrze (Polonia) con una capacidad instalada de 145.000 t/año. Asimismo, dos plantas más se encuentran operando en Japón concretamente en Niigata y Sapporo, con una capacidad de 6000 y 14000 t/año, respectivamente.

Los estudios realizados hasta la fecha han demostrado que los mejores catalizadores son aquellos que presentan centros ácidos fácilmente accesibles, debido a la naturaleza voluminosa de las moléculas de plástico y a su elevada viscosidad. De esta forma, si se emplean zeolitas, es habitual que aparezcan impedimentos estéricos y/o problemas difusionales de transporte a través de sus microporos. Esta dificultad puede resolverse utilizando catalizadores

mesoestructurados, como los materiales Al-MCM-41 o Al-SBA-15, que presentan mesoporos con tamaños dentro del intervalo de 2,0 - 30,0 nm, de modo que las moléculas voluminosas de los polímeros pueden acceder fácilmente a través de ellos hacia los centros ácidos del catalizador. Asimismo, la distribución de productos depende no sólo del contenido y de la fuerza ácida de sus centros ácidos sino también de la estructura porosa del catalizador.

A pesar de las ventajas indicadas, el craqueo catalítico directo presenta importantes inconvenientes. Uno de ellos es el elevado contenido en olefinas de los productos obtenidos (>20%), que impide su empleo directo como combustibles debido a la potencial generación de gomas en el motor. En este sentido, la utilización de la tecnología de hidrorreformado en presencia de hidrógeno constituye una alternativa de mayor interés debido al menor contenido en olefinas de los productos ya que se hidrogenan utilizando catalizadores bifuncionales. Estos catalizadores se caracterizan por presentar una función hidrogenante asociada a un metal (Ni, Co, Pd, Pt) y una función ácida asociada al aluminio del soporte que fomenta el craqueo. Otro inconveniente añadido de muchos procedimientos de craqueo catalítico es el hecho de que exista un contacto directo entre el plástico residual y el catalizador, lo que conduce a su desactivación irreversible por las impurezas y venenos presentes en la corriente del plástico residual.

Por tanto, sigue existiendo en la técnica la necesidad de procedimiento en dos etapas para el reciclaje de plásticos y su conversión en combustibles, obteniendo de ese modo combustibles de tipo gasóleo, evitando el rápido envenenamiento de los catalizadores observado en los métodos conocidos actualmente en la técnica.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de plásticos, preferentemente residuales y de

naturaleza principalmente poliolefínica, en mezclas de hidrocarburos constituidas mayoritariamente por gasóleos (por ejemplo, >50%). Dicho procedimiento puede ser continuo o discontinuo y comprende dos etapas claramente definidas:

- una primera etapa de craqueo térmico del plástico residual y
- una segunda etapa de hidrorreformado catalítico del producto procedente de la primera etapa.

El catalizador utilizado en esta segunda etapa se elige del grupo constituido por Me/Al-SBA-15, Me/Al-MCM-41 y combinaciones de ambos, en los que Me es un metal del grupo constituido por Ni, Mo, Co, Pd y Pt.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes dibujos que ilustran realizaciones preferidas de la invención, proporcionadas a modo de ejemplo, y que no deben interpretarse como limitativas de la invención de ninguna manera.

La figura 1 es una gráfica referente al craqueo térmico del plástico residual, donde se puede observar la composición en peso por átomos de carbono tras una primera etapa de craqueo térmico según una primera realización del procedimiento de la presente invención.

La figura 2 es una gráfica referente al hidrorreformado del plástico residual, donde se puede observar la composición en peso por átomos de carbono de un producto resultante de la segunda etapa de hidrorreformado catalítico según la primera realización del procedimiento de la presente invención.

La figura 3 es una gráfica referente al craqueo térmico del plástico residual lavado, donde se puede observar la composición en peso por átomos de carbono tras una primera etapa de craqueo térmico según una segunda realización del procedimiento de la presente invención.

La figura 4 es una gráfica referente al hidrorreformado del plástico residual lavado, donde se puede observar la composición en peso por átomos de carbono de un producto resultante de la segunda etapa de hidrorreformado catalítico según una segunda realización del procedimiento de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento dado a conocer por la presente invención (continuo o discontinuo) para la obtención de combustibles de tipo gasóleo a partir de plásticos, por ejemplo de tipo residual y de naturaleza poliolefínica, comprende dos etapas.

La primera etapa de craqueo térmico del plástico residual se realiza en unas condiciones de temperatura de entre 300 - 600°C, una presión de nitrógeno de entre 0,5 - 100 bares y tiempos de reacción de entre 0,5 - 10 h. Más preferiblemente, las condiciones para realizar dicho craqueo térmico en la primera etapa son temperaturas de entre 375 - 450°C, presión de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón o helio) de entre 1 - 15 bares y tiempos de reacción de entre 0,5 - 2 h.

Para la realización del procedimiento de la presente invención mediante procedimiento continuo, el reactor de esta primera etapa de craqueo térmico puede ser un reactor de mezcla completa o un lecho fluidizado de acero inoxidable, usando preferiblemente arena como medio de fluidización.

En esta primera etapa, el craqueo es exclusivamente térmico, en ausencia de cualquier catalizador, de modo que se evita el potencial envenenamiento del mismo por las impurezas presentes en el plástico de la alimentación. No obstante, según una realización preferida de la invención, el procedimiento admite la adición de cal (CaO o $CaCO_3$) en esta primera etapa para eliminar el cloro procedente del PVC presente en la alimentación inicial. Como resultado del

craqueo térmico en las condiciones idóneas se obtiene una mezcla de hidrocarburos que presenta una distribución bastante amplia dentro del intervalo C_1-C_{50}, y que posee un contenido en olefinas elevado (índices de bromo de entre 40 - 100 g de Br_2/100 g de muestra).

El plástico residual usado como alimentación inicial para la primera etapa de craqueo térmico del procedimiento según la presente invención puede ser introducido en el reactor en una carga inicial o ser alimentado de forma continua mediante dispositivos mecánicos, tales como por ejemplo una tolva presurizada o un tornillo extrusor.

Según una realización preferida de la presente invención, el plástico residual alimentado en esta primera etapa consiste en polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliestireno, o mezclas de los mismos en todas las proporciones posibles. Estos plásticos son de naturaleza residual y proceden normalmente de plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos. Preferiblemente, la mezcla de plásticos residuales alimentada contiene cantidades inferiores al 10% en peso de otros plásticos tales como PVC o PET.

Posteriormente, en la segunda etapa de hidrorreformado, se trata catalíticamente el producto procedente de esta primera etapa. El catalizador empleado en el hidrorreformado se selecciona del grupo constituido por Me/Al-SBA-15, Me/Al-MCM-41 y mezclas de los mismos. Estos catalizadores son materiales bifuncionales formados por partículas de metal (preferiblemente Ni, Pd, Pt, Co, Mo) dispersas sobre el soporte Al-SBA-15 o Al-MCM-41. Los soportes Al-SBA-15 y Al-MCM-41 pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos descritos en bibliografía, tales como los publicados por Yue y col. (Chem. Commun. (1999) 1967) y Lin y col. (Micropor. Mesopor. Mater. 33 (1999) 187).

La relación atómica Si/Al del material del soporte puede variar dentro del intervalo de 2 - 1000, preferiblemente la

relación atómica Si/Al se encuentra dentro del intervalo de 10 - 80.

Por otra parte, el catalizador utilizado contiene metal (Me) en un porcentaje en peso que puede variar dentro del intervalo del 0,1 - 30%. La incorporación del metal en el soporte puede realizarse mediante cualquiera de los métodos descritos en bibliografía y conocidos por un experto en la técnica, tales como por ejemplo deposición en fase de vapor, impregnación o intercambio iónico. Según una realización preferida de la presente invención, el procedimiento usado es la impregnación húmeda del soporte del catalizador con disoluciones que contienen un compuesto químico del metal (por ejemplo, nitrato de níquel). El metal puede encontrarse en forma de metal reducido, óxido o sulfuro. Para que se encuentre como metal reducido, el material impregnado se seca y se calcina a 550°C durante 5 - 10 h (preferiblemente 5 horas) y se activa mediante reducción bajo flujo de hidrógeno a temperaturas de entre 500 - 650°C, (preferiblemente 550°C), manteniendo esta temperatura durante 0 - 10 h.

Según una realización preferida del procedimiento de la presente invención, las condiciones de la etapa de hidrorreformado incluyen temperaturas de entre 250 - 500°C (preferiblemente 300 - 350°C) y presiones de hidrógeno de entre 5 - 100 bares (preferiblemente 5 - 40 bares). Además, la atmósfera de esta segunda etapa de hidrorreformado catalítico puede comprender un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón o helio) formando una mezcla de hidrógeno + gas inerte, estando la proporción de hidrógeno en esta mezcla dentro del intervalo del 1 - 100%.

Para una realización del procedimiento de la presente invención mediante procedimiento discontinuo por cargas, las relaciones másicas de producto del craqueo térmico/catalizador pueden variar entre 1000:1 - 1:1, preferiblemente entre 20:1 - 60:1, mientras que los tiempos de reacción oscilan entre 0,5 - 5 h, siendo preferibles valores más próximos a 1 h. Para la

realización del procedimiento de la presente invención mediante procedimiento continuo, los tiempos espaciales ((g de catalizador)/(gramos de plástico alimentado/tiempo)) son del orden de 0,01 - 1 h, siendo preferible el intervalo de 0,05 - 0,5 h. Además, en esta realización de procedimiento continuo según la presente invención, el reactor de esta segunda etapa de hidrorreformado catalítico es preferiblemente un lecho fijo de catalizador situado en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable.

El producto obtenido tras la etapa de hidrorreformado del procedimiento según la presente invención es un combustible que contiene un porcentaje de gasóleo (hidrocarburos C_{13}-C_{40}) superior al 50%. En este sentido, el rendimiento del procedimiento para dar gasóleos adecuados como combustibles con respecto al plástico residual alimentado se encuentra por encima del 50%, preferiblemente el rendimiento es de entre el 70 - 80%, optimizando las condiciones del procedimiento. Asimismo, el resto de productos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención también tienen interés como combustibles dado que se trata de hidrocarburos gaseosos (C_1-C_4) y gasolinas (C_5-C_{12}). El combustible líquido (gasolinas + gasóleo) posee un contenido de olefinas muy reducido (índices de bromo <4 g de Br_2/100 g de muestra). 2859103

A continuación se presentan unos casos que constituyen ejemplos prácticos para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención, facilitados únicamente a modo de ejemplo ilustrativo y en ningún modo limitativo del procedimiento según la presente invención.

EJEMPLO 1 (preparación del catalizador)

Se preparó un catalizador Ni/Al-SBA-15 de acuerdo con el siguiente procedimiento. En primer lugar, se preparó el soporte Al-SBA-15 con una relación atómica Si/Al = 30 según el método descrito en Yue y col. (citado anteriormente). A

continuación, se impregnó el material Al-SBA-15 con una disolución de nitrato de níquel empleando una relación (volumen de disolución)/(volumen de poro) = 3, de modo que el contenido final de níquel en el catalizador fue del 6,7%. Después de la impregnación, se homogeneizó el catalizador y se secó mediante rotación a vacío en un rotavapor. Se calcinó el material seco en aire estático a 550°C durante 5 h. Posteriormente se activó mediante reducción bajo flujo de hidrógeno (30 ml/min) en un lecho fijo hasta 550°C, manteniendo esta temperatura durante 270 min. El catalizador Ni/Al-SBA-15 obtenido presenta las siguientes propiedades fisicoquímicas:

Contenido en Ni (% en peso) = 6,7%

Relación atómica Si/Al = 56

Área superficial BET = 607 m^2 g^{-1}

Volumen de poro = 0,61 cm^3 g^{-1}

Diámetro de poro = 5,6 nm

EJEMPLO 2

En este primer ejemplo de realización, las dos etapas del procedimiento de la invención (craqueo térmico e hidrorreformado) se realizaron secuencialmente en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 50 ml de capacidad calentado por un horno cerámico y dotado de agitación mecánica. Como materia prima, se utilizó polietileno de baja densidad residual, utilizando una muestra procedente de residuos sólidos urbanos (muestra 1). Se cargaron 30 g de dicha muestra 1 en el reactor, eliminando a continuación el aire del reactor y presurizando con nitrógeno. El craqueo térmico se llevó a cabo a 400°C durante 90 min bajo una presión de nitrógeno de 1,5 bares y con agitación (700 rpm). El producto resultante del craqueo térmico es una mezcla de hidrocarburos cuya composición en peso por átomos de carbono se muestra en la figura 1 adjunta.

La distribución de productos por grupos obtenida en el

craqueo térmico es la siguiente:

Gases (C_1-C_4): 0,36%

Gasolina (C_5-C_{12}): 52,26%

Gasóleo (C_{13}-C_{40}): 47,38%

El contenido en olefinas del conjunto gasolina + gasóleo obtenido en el craqueo térmico en la primera etapa es muy elevado, puesto que su índice de bromo es de 69 g de Br_2/100 g de muestra.

A continuación, se procedió a someter al producto del craqueo térmico (excepto los hidrocarburos gaseosos C_1-C_4) a la segunda etapa de hidrorreformado. Para ello, se utilizó el mismo reactor autoclave cargando 30 g del producto del craqueo térmico obtenido en la etapa anterior y 1 g del catalizador Ni/Al-SBA-15 en polvo preparado según el ejemplo 1 anterior (relación másica de producto craqueo térmico/catalizador = 30:1).

Una vez cargado el catalizador en el reactor, se procedió a eliminar el aire y se alimentaron 20 bares de hidrógeno. A continuación, y con el sistema de reacción perfectamente cerrado, se calentó a la temperatura de reacción (310°C) durante 45 min bajo agitación (700 rpm). Después de concluir la reacción, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente y se procedió a recoger los productos líquidos y gaseosos, separándose el catalizador mediante filtración. La distribución por átomos de carbono del producto resultante del hidrorreformado catalítico sobre Ni/Al-SBA-15 se muestra en la figura 2 adjunta.

La distribución de productos por grupos obtenida en el hidrorreformado catalítico es la siguiente:

Gases (C_1-C_4): 3,80%

Gasolina (C_5-C_{12}): 35,22%

Índice RON de la gasolina = 80

Gasóleo (C_{13}-C_{40}): 60,98%

Contenido en productos aromáticos en la fracción C_{13}-C_{40}: 5,24%

Fracción C_{13}-C_{18}: 30,36%

Índice de cetano de la fracción C_{13}-C_{40}: 78

Fracción C_{19}-C_{40}: 30,62%

El contenido en olefinas del conjunto gasolina + gasóleo obtenido tras el hidrorreformado catalítico fue muy reducido (índice de bromo = 0,42 g de Br_2/100 g muestra).

EJEMPLO 3

En este segundo ejemplo de realización, similar al ejemplo 2 anterior, las dos etapas de craqueo térmico e hidrorreformado se realizaron secuencialmente en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 50 ml de capacidad calentado por un horno cerámico y dotado de agitación mecánica. Como materia prima se utilizó polietileno de baja densidad residual, igual a la muestra 1 anterior, pero que se había sometido previamente a un tratamiento de limpieza mediante lavado con agua (muestra 2). Se cargaron en el reactor 30 g de la muestra 2, eliminando a continuación el aire del reactor y presurizando con nitrógeno. El craqueo térmico se llevó a cabo a 400°C durante 90 min bajo una presión de nitrógeno de 1,5 bares y con agitación (700 rpm). El producto resultante del craqueo térmico es una mezcla de hidrocarburos cuya composición por átomos de carbono se muestra en la figura 3 adjunta.

Se observa que la distribución de productos por grupos obtenida en el craqueo térmico es la siguiente:

Gases (C_1-C_4): 0,29%

Gasolina (C_5-C_{12}): 54,11%

Gasóleo (C_{13}-C_{40}): 45,60%

El contenido en olefinas del conjunto gasolina + gasóleo del craqueo térmico en la primera etapa es muy elevado, puesto que su índice de bromo es de 82 g de Br_2/100 g de muestra.

A continuación, se procedió a realizar la segunda etapa de hidrorreformado en el mismo reactor autoclave cargando 30 g del producto del craqueo térmico obtenido en la etapa anterior

y 1 g del catalizador Ni/Al-SBA-15 en polvo producido según el ejemplo 1 anterior (relación másica producto craqueo térmico / catalizador = 30:1).

Una vez cargado el catalizador en el reactor, se procedió a eliminar el aire y se alimentaron 20 bares de hidrógeno. A continuación y con el sistema de reacción perfectamente cerrado, se calentó a la temperatura de reacción (310°C) durante 45 min bajo agitación (700 rpm). Después de concluir la reacción, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente y se procedió a recoger los productos líquidos y gaseosos, separándose el catalizador mediante filtración. La distribución por átomos de carbono del producto resultante del hidrorreformado catalítico sobre Ni/Al-SBA-15 se indica en la figura 4 adjunta.

Puede observarse que la distribución de productos por grupos obtenida en el hidrorreformado catalítico es la siguiente:

Gases (C_1-C_4): 3,07%

Gasolina (C_5-C_{12}): 38,38%

Índice RON de la gasolina: 79

Gasóleo (C_{13}-C_{40}): 58,55%

Contenido en productos aromáticos de la fracción C_{13}-C_{40}: 4,8%

Fracción C_{13}-C_{18}: 33,84%

Índice de cetano de la fracción C_{13}-C_{40}: 77

Fracción C_{19}-C_{40}: 24,71%

El contenido en olefinas del conjunto gasolinas + gasóleos obtenido tras el hidrorreformado catalítico fue muy reducido (índice de bromo = 0,1 g de Br_2/100 g muestra).

Por tanto, a partir de los resultados mostrados anteriormente se observa que el procedimiento según la presente invención permite la obtención de combustibles tipo gasóleo adecuados a partir de una alimentación consistente en plásticos, por ejemplo de tipo residual. Los combustibles obtenidos presentan unas características que permiten su uso

en cualquier aplicación adecuada de los mismos, tal como entenderá fácilmente el experto en la técnica. Asimismo, según el procedimiento de la presente invención se evita un envenenamiento indeseado del catalizador empleado en la segunda etapa de hidrorreformado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento discontinuo en dos etapas para la conversión de plásticos residuales de naturaleza poliolefínica en combustibles, principalmente del tipo gasóleos, que comprende:
   a) una primera etapa de craqueo térmico que se lleva a cabo en un reactor dotado de agitación en atmósfera de gas inerte a presiones de 0,5 - 100 bares y una temperatura de 300 - 600°C durante tiempos de reacción de 0,5 - 10 h;
   b) una segunda etapa de hidrorreformado catalítico en atmósfera de hidrógeno, en presencia de un catalizador bifuncional seleccionado del grupo constituido por Me/Al-MCM-41, Me/Al-SBA-15 y mezclas de los mismos, llevándose a cabo dicha segunda etapa en un reactor dotado de agitación en atmósfera de hidrógeno de 5 - 100 bares, una temperatura de entre 250 - 500°C, una relación másica de producto de craqueo térmico/catalizador de entre 1000:1 - 1:1 y tiempos de reacción de entre 0,5 - 5 h.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera etapa de craqueo térmico se realiza a una temperatura de entre 375 - 450°C, una presión de gas inerte de entre 1 - 15 bares y tiempos de reacción de entre 0,5 - 2 h.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la segunda etapa de hidrorreformado catalítico se realiza a una temperatura de entre 300 - 350°C, una presión de hidrógeno de entre preferiblemente 5 - 40 bares, una relación másica de producto de craqueo térmico/catalizador de entre 20:1 - 60:1 y tiempos de reacción de 1 h.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la atmósfera de la

segunda etapa de hidrorreformado catalítico está formada por mezclas de hidrógeno y gas inerte, estando la proporción de hidrógeno dentro del intervalo del 1 - 100%.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el gas inerte se selecciona del grupo constituido por nitrógeno, argón y helio, preferiblemente el gas inerte es nitrógeno.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el metal (Me) del catalizador bifuncional se selecciona del grupo constituido por Ni, Mo, Co, Pt y Pd.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el estado del metal se selecciona del grupo constituido por metal en estado puro, óxido del mismo y sulfuro del mismo.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el soporte del catalizador, seleccionado del grupo constituido por Al-MCM-41, Al-SBA-15 y mezclas de los mismos, presenta una relación atómica Si/Al de entre 2 - 1000 y preferiblemente de entre 10 - 80.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el metal (Me) del catalizador se encuentra en un porcentaje en peso dentro del intervalo del 0,1 - 30%.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plástico residual se selecciona del grupo constituido por polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, poliestireno y combinaciones de los mismos en todas sus proporciones.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plástico residual incorpora hasta un 10% en peso de PVC o PET.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plástico residual se somete previamente a un procedimiento de limpieza y lavado.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se añade cal (CaO o $CaCO_3$) al reactor durante la primera etapa de craqueo térmico para eliminar el cloro que pueda estar presente en los plásticos residuales.

14. Procedimiento continuo en dos etapas para la conversión de plásticos residuales de naturaleza poliolefínica en combustibles, principalmente del tipo gasóleos, que comprende:

a) una primera etapa de craqueo térmico que se lleva a cabo en un reactor dotado de agitación en atmósfera de gas inerte a presiones de 0,5 - 100 bares y una temperatura de 300 - 600°C con tiempos de residencia de 0,5 - 10 h;

b) una segunda etapa de hidrorreformado catalítico en atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador bifuncional seleccionado del grupo constituido por Me/Al-MCM-41, Me/Al-SBA-15 y mezclas de los mismos, llevándose a cabo dicha segunda etapa en un reactor dotado de agitación en atmósfera de hidrógeno de 5 - 100 bares, una temperatura de entre 250 - 500°C y tiempos espaciales ((g de catalizador)/(gramos de plástico alimentado/tiempo)) de entre 0,01 - 1 h.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la primera etapa de craqueo térmico se realiza a una temperatura de entre 375 - 450°C, una presión de gas inerte de entre 1 - 15 bares y tiempos de residencia de entre 0,5 - 2 h.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15, caracterizado por que la segunda etapa de

hidrorreformado catalítico se realiza a una temperatura de entre 300 - 350°C, una presión de hidrógeno de entre preferiblemente 5 - 40 bares y tiempos espaciales de entre 0,05 - 0,5 h.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que la atmósfera de la segunda etapa de hidrorreformado catalítico está formada por mezclas de hidrógeno y gas inerte, estando la proporción de hidrógeno dentro del intervalo del 1 - 100%.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que el gas inerte se selecciona del grupo constituido por nitrógeno, argón y helio, preferiblemente el gas inerte es nitrógeno.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado por que el metal (Me) del catalizador bifuncional se selecciona del grupo constituido por Ni, Mo, Co, Pt y Pd.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado por que el estado del metal se selecciona del grupo constituido por metal en estado puro, óxido del mismo y sulfuro del mismo.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, caracterizado por que el soporte del catalizador, seleccionado del grupo constituido por Al-MCM-41, Al-SBA-15 y mezclas de los mismos, presenta una relación atómica Si/Al de entre 2 - 1000, preferiblemente de entre 10 - 80.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, caracterizado por que el metal (Me) del catalizador se encuentra en un porcentaje en peso dentro del intervalo del 0,1 - 30%.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, caracterizado por que el plástico residual se selecciona del grupo constituido por polietileno de alta

densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, poliestireno y combinaciones de los mismos en todas sus proporciones.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, caracterizado por que el plástico residual incorpora hasta un 10% en peso de PVC o PET.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, caracterizado por que el plástico residual se somete previamente a un procedimiento de limpieza y lavado.

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 25, caracterizado por que se añade cal (CaO o $CaCO_3$) al reactor durante la primera etapa de craqueo térmico para eliminar el cloro que pueda estar presente en los plásticos residuales.

27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 36, caracterizado por que el plástico residual se alimenta a la primera etapa de craqueo térmico mediante un sistema seleccionado del grupo compuesto por una tolva presurizada y un tornillo extrusor.

28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 27, caracterizado por que el reactor de la primera etapa de craqueo térmico es un reactor de mezcla completa o un lecho fluidizado de acero inoxidable, usando arena como medio de fluidización.

29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 28, caracterizado por que el reactor de la segunda etapa de hidrorreformado catalítico es un lecho fijo de catalizador situado en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable.

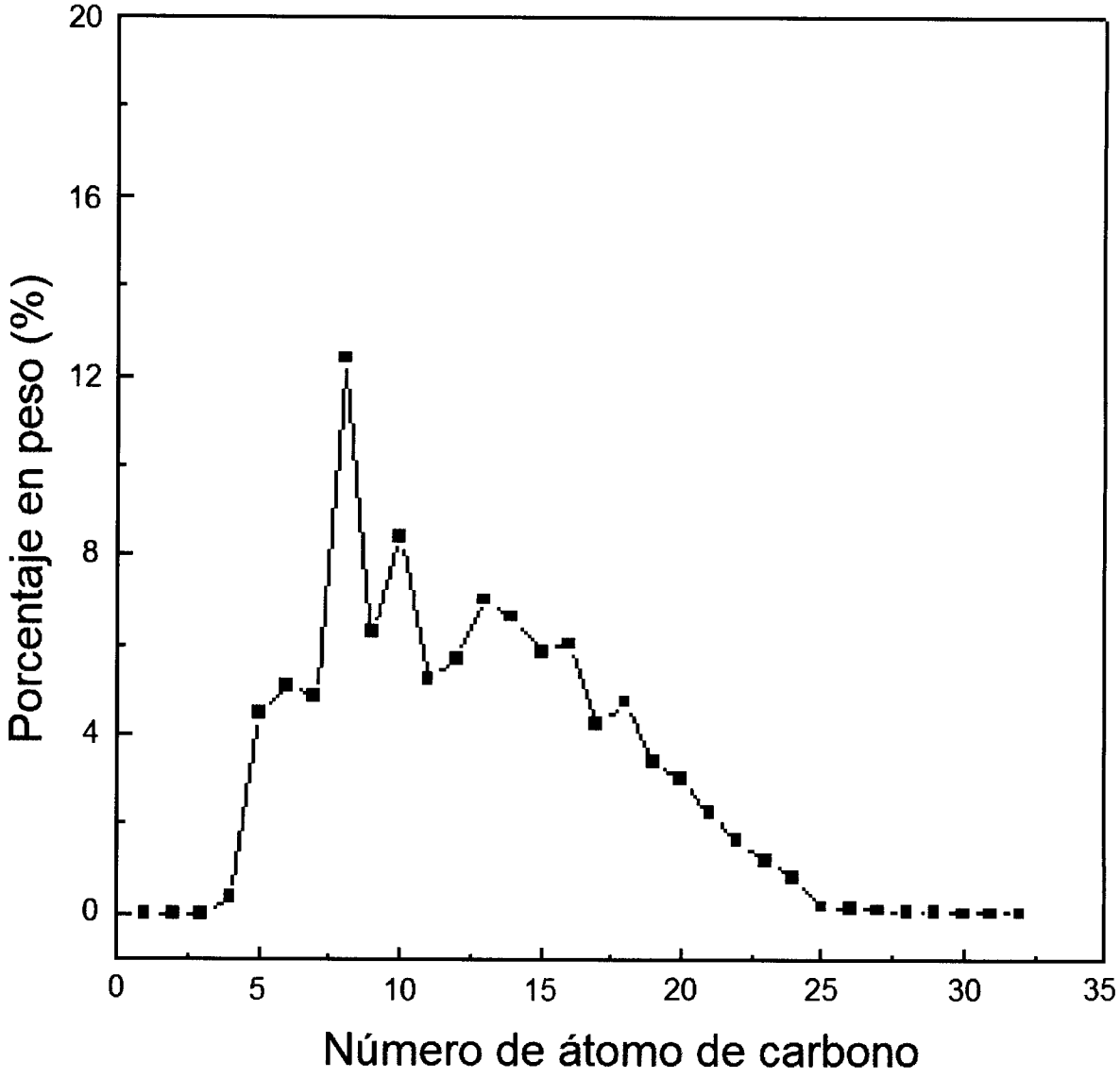
20
16
12
8
4
0
Porcentaje en peso (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
Número de átomo de carbono

FIG.1

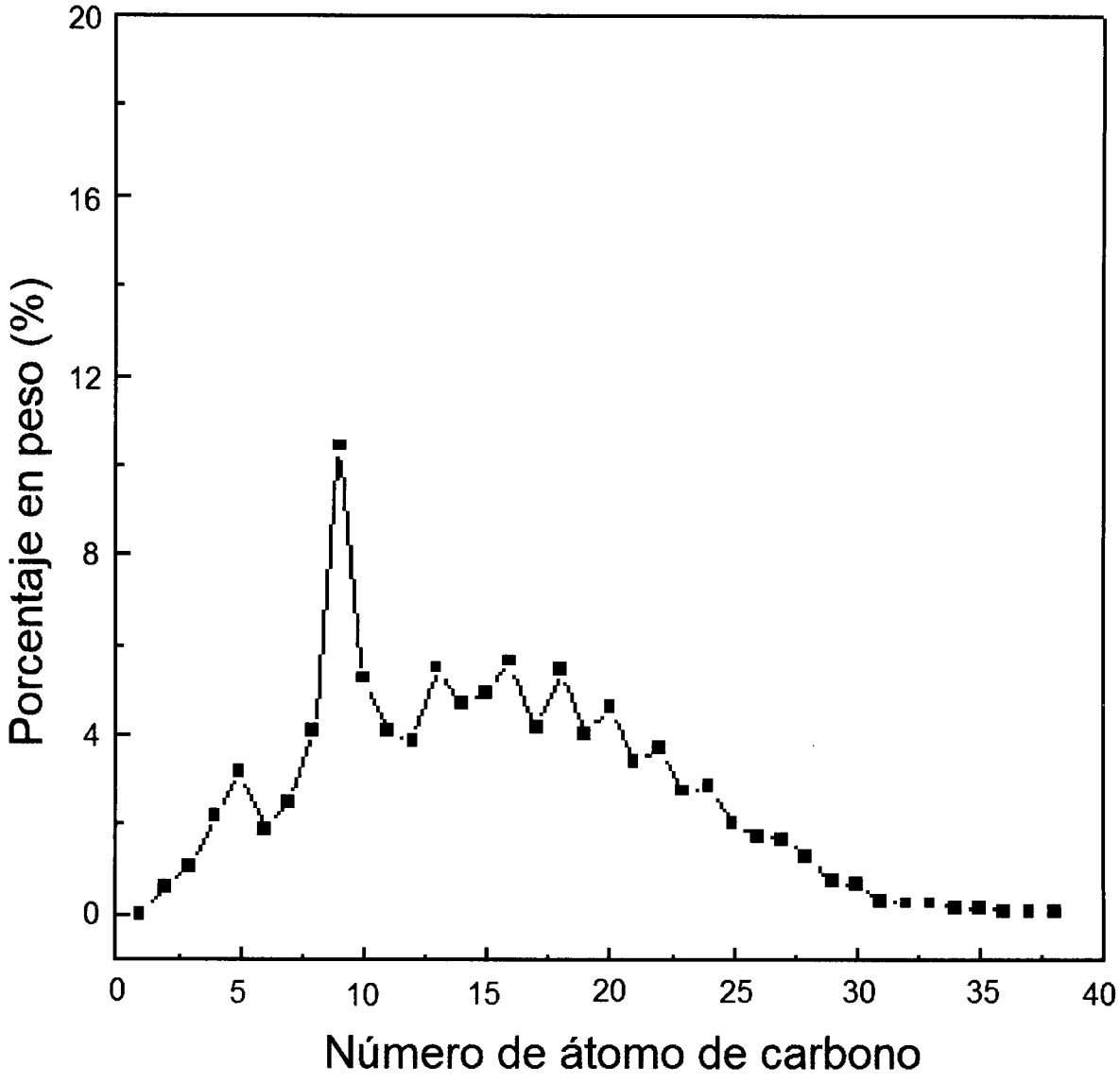
20
16
12
8
4
0
Porcentaje en peso (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Número de átomo de carbono

FIG.2

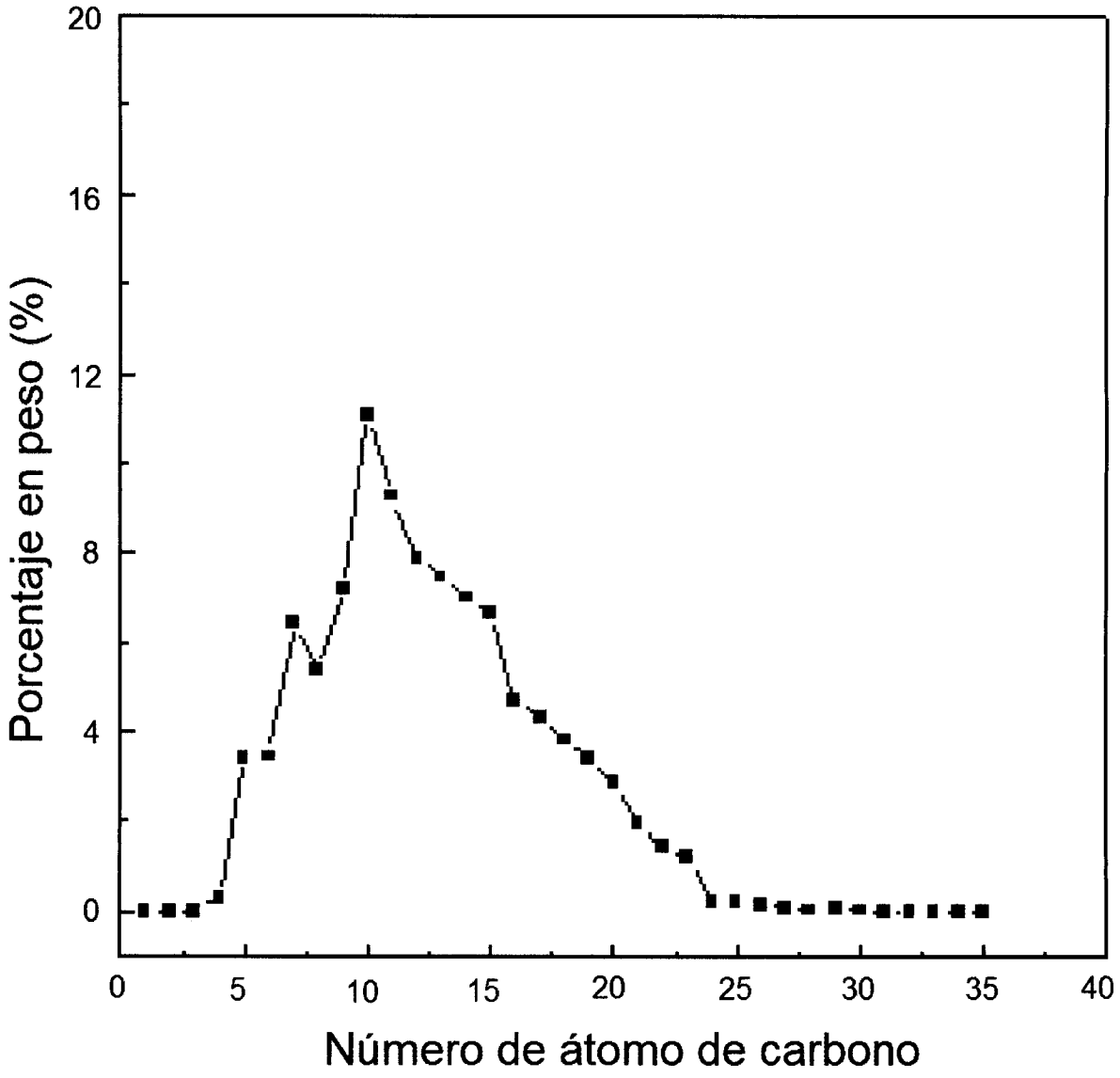
20
16
12
8
4
0
Porcentaje en peso (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Número de átomo de carbono

FIG. 3

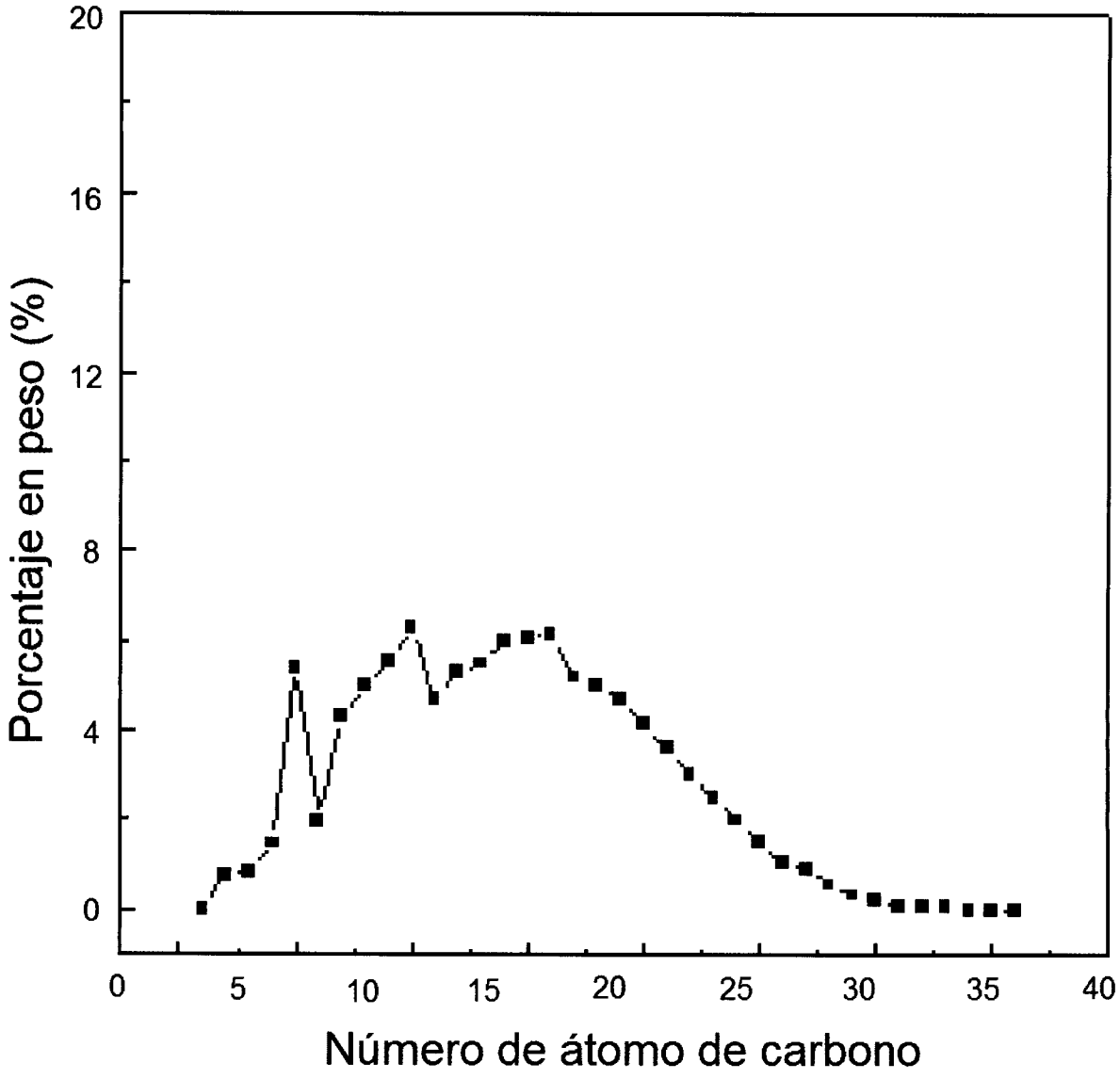
20
16
12
8
4
0
Porcentaje en peso (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Número de átomo de carbono

FIG. 4

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201100139

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.02.2011

(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	PINO PÉREZ, D "Reciclado químico de PEBD mediante combinación de craqueo térmico e hidrorreformado sobre ca talizadores bifuncionales", 01 .11.2009, [en l ínea] [recuperado e l 01.10.2012] Recuperado de Internet: <URL:http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=hidrorreformado&source=web&cd=3&ved=0CDEQFjAC&url=http%3A%2F%2Feciencia.urjc.es%2Fbitstream%2F10115%2F7897%2F1%2F09-0_Pino%2CP%25C3%25A9rez_David.pdf&ei=khFgULrdCamh0QXBvIGoDg&usg=AFQjCNF98Xxte3apG_lvVzfdoleQdzU6RA&cad=rjt>, páginas 2,3,35,36,41,47,48.	1-29
A	HORVAT, N. et al. "Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel", Fuel 78 (1999), 459-470, punto 1.	1-29
A	WALENDZIEWSKI, J. et al. "Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines". Catalysis Today 65 (2001), 323-330. Puntos 1, 2, 3.1 y 3.5.	1-29
A	BUEKENS, A. G. et al. "Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range h ydrocarbons from municipal pl astic wastes". R esources, C onservation and R ecycling 23 (1998), 163 -181, puntos 1, 4 y 8.	1-29

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	**Examinador**	**Página**
02.10.2012	I. González Balseyro	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08J11/12 (2006.01)
B09B3/00 (2006.01)
B01J29/89 (2006.01)
B01J23/28 (2006.01)
B01J23/42 (2006.01)
B01J23/44 (2006.01)
B01J23/75 (2006.01)
B01J23/755 (2006.01)

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

C08J, B09B, B01J

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, TXTUS, TXTEP1, TXTGB1, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	11, 13-29	**SI**
	Reivindicaciones	1-10, 12	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	11, 13, 24, 26	**SI**
	Reivindicaciones	1-10, 12, 14-23, 25, 27-29	**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	PINO PÉREZ, D "Reciclado químico de PEBD mediante combinación de craqueo térmico e hidrorreformado sobre catalizadores bifuncionales", 01 .11.2009, [en l ínea] [recuperado e l 01.10.2012] Recuperado de Internet: <URL:http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=hidrorreformado &source=web&cd=3&ved=0CDEQFjAC&url=http%3A%2F%2 Feciencia.urjc.es%2Fbitstream%2F10115%2F7897%2F1%2F09-0_Pino%2CP%25C3%25A9rez_David.pdf&ei=khFgULrdCamh0QX BvIGoDg&usg=AFQjCNF98Xxte3apG_lvVzfdoleQdzU6RA&cad=rjt>, páginas 2,3,35,36,41,47,48.	01.11.2009

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 un procedimiento para la conversión de plásticos residuales poliolefínicos en combustible mediante una primera etapa de craqueo térmico y una segunda etapa de hidrorreformado catalítico del producto obtenido en la etapa anterior.
El documento D01 divulga un procedimiento de reciclado químico de PEBD mediante combinación de craqueo térmico e hidrorreformado sobre catalizadores bifuncionales (Ni/Al-MCM-41, Ni/Al-SBA-15 con un 7% de níquel). El craqueo térmico se lleva a cabo a 1,5 bar de presión de nitrógeno, temperatura 380-420ºC durante 45-300 minutos. El hidrorreformado se lleva a cabo a 20 bar de presión de hidrógeno, 310ºC durante 45 min, con una relación alimentación/catalizador de 30:1.
Por tanto, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-10, 12 no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 LP).
La reivindicación 14 se refiere al mismo proceso que el recogido en la reivindicación 1 a e xcepción de qu e tiene lugar en régimen continuo. Sin embargo, las características técnicas que definen ambas alternativas del proceso son las mismas y, en consecuencia, no es posible apreciar actividad inventiva en la invención definida en las reivindicaciones 14-23, 25, 27-29 (Art. 8.1 LP).
No obstante, ni el documento D01 ni ninguno de los documentos del estado de la técnica estudiados divulgan un proceso de conversión de plásticos tal y como se define en l a reivindicación 11, 13 ó 24, 26 donde la alimentación sea poliolefinas y PVC o PET, y en el que se añada cal al reactor de craqueo.
Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 11, 13, 24, 26 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.