

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 615**

21 Número de solicitud: 201200886

51 Int. Cl.:

C07C 1/00 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C10G 1/00 (2006.01)

C08J 11/00 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.09.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.03.2014

71 Solicitantes:

SEDAMIR RENOVABLES, S.L. (100.0%)
C/ EMBAJADORES, Nº 320
28053 MADRID ES

72 Inventor/es:

GONZÁLEZ EGIDO, Sergio David;
SEDANO SANTAMARÍA, Sergio;
RAGA GARCÍA, Gonzalo y
PUERTA LÓPEZ-CÓZAR, Alejandro

74 Agente/Representante:

OSORIO GARCÍA DE OTEYZA, Miguel

54 Título: **Procedimiento catalítico de pirólisis flash para la obtención de bio-oil o biofuel a partir de materias poliméricas carbonadas**

57 Resumen:

La invención se denomina "Procedimiento catalítico de pirolisis flash para la obtención de bio-oil o biofuel a partir de materias poliméricas carbonadas". Es un procedimiento de pirolisis de alta eficacia, mediante la adecuada catálisis y control de la atmósfera de reacción, para generar bio-oil, consistente en una mezcla líquida de hidrocarburos de cadenas lineales y ramificadas. Su objeto es un procedimiento físico-químico de pirolisis catalítica de materias poliméricas (residuos, plásticos, biomasa) para producir biofuel, similar al generado mediante el fraccionamiento del crudo. Se describe como un procedimiento de pirólisis bajo una determinada configuración de equipos y empleo de catalizadores y aditivos, que maximiza la producción de combustible líquido, minimizando la generación de gases y sólidos. Su principal aplicación es una solución tecnológica sostenible basada en el empleo de aditivos y catalizadores de pirólisis para transformar biomasa y residuos con alta eficiencia y producir combustibles líquidos de alto valor.

ES 2 447 615 A1

DESCRIPCIÓN

5 Procedimiento catalítico de pirolisis flash para la obtención de bio-oil o biofuel a partir de materias poliméricas carbonadas.

Objeto de la invención

10 Procedimiento físico-químico para controlar, parametrizar y desarrollar un conjunto de reacciones químicas englobadas dentro de pirolisis catalítica, maximizando la producción de combustible líquido.

La invención genera, a tenor de su configuración, la producción durante un proceso de ingeniería química, de un combustible líquido que puede ser fraccionado y del cual se extraen fracciones ligeras tipo gasolina, keroseno, fracciones medias del tipo gasóleo y fracciones más pesadas similares al fuelóleo.

15 Antecedentes de la invención

El solicitante tiene conocimiento del empleo en la actualidad de métodos o procedimientos para la obtención de líquidos combustibles a partir de degradaciones termoquímicas de biomasa, entendida como sustrato lignocelulósico o de determinados polímeros plásticos.

20 Gran parte de los procedimientos desarrollados hasta la actualidad derivan en unas altas temperaturas de reacción, superiores a los 600 °C y consiguen una transformación termoquímica de los materiales biomásicos en gases. Estos gases son mayoritariamente CO₂, CO, CH₄, H₂ y una mezcla de hidrocarburos de cadena corta, es decir de 1 a 4 carbonos. Este gas es similar al denominado gas de síntesis.

25 Otros procedimientos se desarrollan a una elevada temperatura y unas altas presiones, de forma que se pueden clasificar dentro de los procesos de gasificación. Estos procesos presentan una alta inestabilidad y un difícil manejo de la reacción de gasificación.

30 Los procesos de pirolisis a alta presión y temperatura presentan el gran inconveniente de generar una alta cantidad de asfaltos (de características bituminosas) derivados de productos inquemados. Estos productos son generados por procesos poco eficientes en los que sobre la materia prima no se ha completado las reacciones de craqueo. Estos alquitranes se acumulan en el reactor de pirolisis o son arrastrados por el gas apareciendo en importantes cantidades al realizar el tratamiento de lavado del gas generado.

35 Para mantener el proceso de reacción los otros procesos requieren una alta tasa de recirculación de un agente como portador de calor, así como soporte de agitación. Este agente suele ser alúmina, silicatos o vapor de agua elevada presión. Se trata de un fluido que se comporte a la vez como agente recirculante y como difusor térmico.

40 En otros procedimientos industriales para procesar naftas ligeras y otras fracciones de refinerías convencionales se utilizan alúminas cloradas, ya que estas favorecen termodinámicamente la formación de productos ramificados. Los productos ramificados poseen un gran interés pues elevan el número de octanos del combustible resultante. Estas alúminas cloradas necesitan una aportación constante de cloro, ya que se desprende de forma continuada del catalizador, al realizarse el intercambio molecular. Estos procesos presentan varias desventajas y son muy sensibles a elementos extraños y contaminantes

presentes en la materia prima, afectan en gran medida a la corrosión de los equipos y suponen un riesgo ambiental de proceso.

Novedades del procedimiento

5 La originalidad de esta invención se centra en el propio procedimiento y en el conjunto de aditivos que permiten desarrollar la reacción de pirolisis flash en condiciones ventajosas para producir líquido combustible.

Se define como pirolisis flash aquel proceso de pirolisis termoquímica en ausencia de oxígeno en el que se realiza de forma rápida una transferencia de calor superior a 200°C en un periodo de tiempo inferior a 1 segundo.

10 Una novedad es la combinación de operaciones unitarias y la mezcla de catalizadores y aditivos con la que es posible rebajar la temperatura de la reacción entre 100 y 170 °C. Se establece una ventana de parámetros (temperatura, intercambio térmico, agitación y presión) que maximiza la producción de líquido.

15 Otra novedad es el craqueo térmico por aporte de calor y agitación que se desarrolla bajo condiciones de presión y temperatura de la mezcla del reactor y que, gracias a las condiciones de reacción y a la dureza de los aditivos coadyuvantes consigue una transferencia de calor necesaria para el desarrollo de una reacción de pirolisis flash.

20 El conjunto de reacciones que se desarrollan en el reactor químico son del tipo termoquímicas y requieren una importante aportación de calor para su inicio. Es novedoso en este procedimiento caracterizar el comportamiento de las reacciones de tipo cracking que se realizan en presencia de catalizadores y aditivos de reacción y que conducen el equilibrio termodinámico de forma mayoritaria a la producción de líquido.

25 Otra novedad es la relativa a la utilización de una mezcla de catalizadores, aditivos iniciadores de reacción, aditivos coadyuvantes y aditivos de regulación e intercambio, que permite producir un líquido combustible estable que puede emplearse como sustituto de los combustibles derivados del petróleo. Entre las novedades inventivas que presenta dicha mezcla destaca la utilización de los siguientes productos como aditivos:

- 30
- Arcilla roja para iniciar la reacción de pirolisis (0,5-2%)
 - Ácidos carboxílicos o policarboxílicos como coadyuvantes como captadores de oxígeno. (0,5-10%)
 - Bentonitas sódicas y cálcicas como capturadores de agua dentro del reactor (1-5%)
- 35
- Silicatos para elevar la dureza de la mezcla (1-10%)

Catalizadores

40 La finalidad de los catalizadores es la de reducir la velocidad de reacciones secundarias hacia productos no deseados (gases y alquitranes) y mejorar la selectividad de una reacción cambiando el rendimiento hacia la generación de líquido combustible. El catalizador no sufre transformación química durante la reacción, pero no puede considerarse como una sustancia inerte.

45

5 El proceso utiliza catalizadores de la familia de los aluminosilicatos tipo zeolitas que son muy activos, estos compuestos sufren transformaciones en las etapas del mecanismo de la reacción. Estos catalizadores modifican el mecanismo por el que transcurre la reacción facilitando la formación de complejos intermedios de menor nivel energético y provoca una reducción de las energías de activación directamente relacionadas con la velocidad del proceso.

Se dosifican en el inicio de reacción tras el primer calentamiento de la materia prima en una proporción de 0,25 al 2% del total de la materia prima.

10 Una importante novedad inventiva consiste en la adición de aditivos para obtener una máxima producción de hidrocarburos líquidos a baja temperatura. Con a dosificación estequiometría de los aditivos y catalizadores es posible disminuir la temperatura de reacción en un rango de 100-170 °C.

15

Aditivos Iniciadores

20 Son compuestos químicos que se adicionan en la etapa de mezclado y que propician el inicio de las reacciones químicas. Estos compuestos son arcillas ricas en óxidos de hierro, en especial las arcillas rojas con mayor contenido en óxidos ferrosos. La utilización de este tipo de arcillas es novedoso en este tipo de procesos de pirólisis,

Se dosifican a la entrada del mezclador secundario en proporciones de 0,5 al 2%

Aditivos Coadyuvantes

25 Productos químicos que ayudan a conseguir que el proceso de pirolisis se desarrolle en las condiciones adecuadas. Su utilización permite regular las condiciones de rozamiento, dispersión, penetración, suspensión y lubricidad. Generan las condiciones de activación de los catalizadores, es decir, aquellas condiciones en las que los catalizadores empleados desarrollan la máxima eficiencia.

30 La adición de compuestos derivados de ácidos carboxílicos o policarboxílicos actúa como captadores de oxígeno producido en la reacción. Estos reaccionan con el oxígeno presente en el medio de reacción generando CO₂. La proporción de estos productos depende del oxígeno presente en las materia primas, variando su proporción del 0,5% para el caso de plásticos hasta un 10% en el caso de biomasa. Se dosifican en el reactor.

35 La novedad inventiva consiste en la utilización de compuestos derivados (que contengan) de ácidos carboxílicos o policarboxílicos como aditivos captadores de oxígeno en el lecho del reactor.

40 Para materiales lignocelulósicos se dosifican bentonitas sódicas que reaccionan con el agua presente en el reactor.

Otra novedad inventiva consiste en la utilización de bentonitas sódicas como aditivos en procesos de pirolisis como captadoras de agua presente en el reactor.

Para elevar a dureza total de la mezcla de materiales dentro del lecho del reactor se añaden silicatos del tipo berilo o turmalina en una proporción (entre el 1 y el 10% en peso) necesaria para que la dureza total de la mezcla sea superior a 4 en la escala de Mohs.

- 5 La novedad consiste en la utilización de materiales duros (dureza estática) como aditivos de reacción de pirolisis para elevar la dureza total de la mezcla dentro del reactor en condiciones de agitación mecánica (dureza dinámica), esta dureza medida en condiciones de agitación varía según se van descomponiendo los materiales poliméricos.
- 10 Otra novedad consiste en la utilización de la dureza total de la mezcla de reacción para que mediante una agitación externa se obtenga un alto rozamiento en el lecho del reactor. Este rozamiento está en función la dureza dinámica siendo este parámetro una relación directa de dureza de los materiales, su proporción, la viscosidad de la mezcla y la agitación.

15 **Aditivos de regulación e intercambio**

Productos químicos necesarios para el intercambio iónico de y la regulación del pH de reacción. Se utilizan carbonatos cálcicos y sódicos con tamaño de partículas menores a 5 nanómetros y con dureza menor a 1,5, químicamente estable a pH comprendidos entre 4 y 9. Se dosifican en el inicio de la reacción y en proporción adecuada necesaria para la generación de un medio de reacción comprendió entre un rango de pH superior a 5.

20

La adición de bentonitas sódicas y cálcicas incrementa la capacidad de intercambio de Ca y Na. En proporciones superiores al 3% dan lugar a una elevada viscosidad y aportan lubricidad a la mezcla de reacción. En función de su composición desarrollan una acción plastificante del lecho de reacción.

25

Como novedad hay que resaltar la utilización de bentonitas (sódicas y cálcicas) como intercambiadores de iones Ca y Na dentro de la reacción de pirolisis.

- 30 Otra novedad relativa a las bentonitas es su utilización como aditivos en la pirolisis para regular la viscosidad de la mezcla en el lecho de reacción.

Descripción de la invención

Características del proceso

- 35 El proceso cuenta con una serie de dispositivos combinados con el control de -los parámetros que fomentan diversas reacciones físico-químicas bajo condiciones controladas de control.

Con este proceso y la adecuada mezcla de los catalizadores y aditivos de reacción se consigue una pirolisis flash que genera líquido combustible mezcla de hidrocarburos.

- 40 Una de las excelencias del proceso consiste en la combinación de operaciones unitarias y la selección de condiciones de operación que permiten desplazar el equilibrio hacia la producción de biocombustible líquido y disminuye las reacciones secundarias que generan subproductos indeseados

Reactor químico (9)

El proceso de reacción química se realiza en el reactor químico en régimen de funcionamiento continuo con una agitación. En este reactor se realiza el cracking catalítico.

- 5 En el proceso se controlan los parámetros de agitación, de forma que se garantice tiempos de residencia inferiores a 2 minutos, una transferencia de calor adecuada (del orden de 200°C por segundo), un tiempo de reacción de pirólisis (comprendido entre 2 y 10 segundos), la cantidad y la dosificación de los catalizadores y aditivos iniciadores de la reacción, CO₂, pH, presencia de oxígeno y elementos oxidantes, atmósfera reductora, flujo de N₂, presión, temperatura y la velocidad de recirculación.

Las distintas reacciones físico-químicas son catalizadas con una mezcla de distintos productos denominados catalizadores, que son activados por los aditivos en las proporciones descritas.

- 15 A su vez estos catalizadores son aditivados por otros productos aditivos coadyuvantes y reguladores necesarios para la activación del catalizador generando una mayor eficiencia. Estos coadyuvantes fijan las ventanas de parámetros (rozamiento, lubricidad, suspensión y pH) en las que los catalizadores desarrollan su máxima eficiencia. También establecen el entorno químico de las reacciones garantizando su eficacia y control.

- 20 Como una parte de las principales reacciones que se desarrollan están basadas en procesos de radicales libres y otras en el intercambio iónico es necesario la aditivación de unos productos denominados iniciadores de reacción. Estos iniciadores son mezclas de compuestos de arcillas ricas en óxidos de hierro, en especial las arcillas rojas con mayor contenido en óxidos ferrosos. Se dosifican a la entrada del mezclador en proporciones de 0,5 al 2%

25

El aporte de energía es un parámetro necesario para la descomposición de los materiales de forma intermolecular e intramolecular, este se realiza mediante aporte térmico en forma de calor y mediante aporte de energía cinética en forma de agitación. Este aporte de energía se combina con la dureza de los materiales que componen la mezcla presente en el reactor. Es necesario que la mezcla de catalizadores y aditivos tenga un índice en la escala de Mohs superior a 4. El comportamiento del fluido y la reacción de cracking se controlan en base a los parámetros de reacción y la mezcla de catalizadores y aditivos.

30

El aporte de energía contribuye a generar la suficiente energía de activación, y por tanto, a aumentar la actividad de la reacción química, para el cracking de los materiales poliméricos, es necesaria la aplicación de un ratio de energía de entre los 0,3 y los 3 kWh por cada kg de materia prima. El aporte térmico, depende en gran medida de la materia prima, aunque se puede estimar un rango de 0,1 a 2,5 kWh por kg de materia prima.

35

- 40 Se describen a continuación la combinación de los principales pasos de la invención, relacionando con los equipos en los que se desarrollan las distintas operaciones unitarias.

Equipos de homogenización de la materia prima (1)

- 45 Trituración, molienda y separación de elementos indeseables en la pirólisis. Estos elementos son los metales férricos, no férricos, así como los compuestos plásticos que envenenan y modifican la especificidad de los catalizadores.

Intercambiadores térmicos (2)

Realizan un acondicionado de entrada de materia prima y permiten un control de la una humedad inferior al 20%

Equipo de N₂ y eliminación del O₂ (·3)

- 5 Equipos destinados a la eliminación del O₂ presente en los intersticios de la materia prima. Mediante barrido de nitrógeno y manteniendo un caudal constante en todo el proceso de reacción

Mezclador secundario (8)

- 10 Dispositivo calefactado que debe garantizar la estanqueidad de todo el proceso, así como la fluidez y temperatura de la entrada de la materia prima. Regulan la temperatura y la presión.

Depósito y dosificador de catalizadores (4)

Depósito almacenamiento y sistema de dosificación de los catalizadores. Esta dosificación debe garantizar una presencia de oxígeno en el reactor inferior a los 20 ppm.

- 15 Depósito de regulación y dosificador de aditivos iniciadores (5)

Depósito almacenamiento y sistema de dosificación Aditivos de inicio de la reacción.

Depósito de aditivos coadyuvantes (6)

Depósito almacenamiento de aditivos coadyuvantes. Aditivos de eliminación, captura y neutralización del O₂ presente en las moléculas de la materia prima.

- 20 Depósito de control y coadyuvantes (7)

Dispositivos de control de parámetros de proceso y de inyección de aditivos coadyuvantes.

Acondicionamiento y fraccionamiento (10, 11 y 12)

- 25 A la vez que se van desarrollando las distintas reacciones de pirolisis de ruptura molecular, es necesario que se desarrolle una etapa posterior en continuo de separación, mediante un acondicionamiento por destilación y fraccionamiento de las distintas fracciones.

Es necesario realizar una destilación y un procedimiento de fraccionamiento selectivo de los productos obtenidos de forma continuada.

Condensación (17 y 24)

- 30 Elementos de condensación necesarios para la recolección de productos líquidos generados. Puede realizarse en varias etapas complementarias siendo recomendable las dos primeras por vía térmica.

Desde el condensador se regula el fluido condensado hacia el reflujo (18) o al depósito de control de control de condensados (16)

- 35 Los distintos productos se almacenan en depósitos con control de emisiones (13,14 y 15)

Recuperación de catalizadores (22)

Recuperación de catalizadores para su tratamiento con N₂ y regeneración de los mismos.

Regeneración de catalizadores (23)

- 40 Tratamiento térmico para la regeneración parcial de los catalizadores y posibilitar la recirculación de los mismos

Estabilización y filtrado (19)

Tratamiento necesario para la estabilización y adecuación de los productos líquidos obtenidos.

Acondicionamiento de gases (20) y grupo electrogenerador (21)

- 5 Tratamientos térmicos y físicos necesarios para la estabilización y adecuación de los productos obtenidos en fracción gas, por medio de los cuales se estabilizan y adecuan para su utilización como combustible en grupo electrogenerador.

Mezcla de catalizadores y aditivos empleados

- 10 La adecuada disposición de equipos y el desarrollo de las correspondientes operaciones unitarias se combinan con la mezcla adecuada de productos químicos que actúan como catalizadores, aditivos iniciadores y aditivos coadyuvantes y aditivos de regulación e intercambio.

15 Catalizadores

- 20 El proceso utiliza catalizadores de la familia de los aluminosilicatos tipo zeolitas, hidrosilicatos de aluminio, bauxita, aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos con una estructura porosa con diámetros de poro mínimos entre 3 y 30 Angstroms y una elevada superficie específica.

- 25 Estas estructuras poseen unas formas de cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad que permiten procesos de hidratación y deshidratación reversibles. Estos compuestos modifican el mecanismo por el que transcurre la reacción facilitando la formación de complejos intermedios de menor nivel energético y provoca una reducción de las energías de activación directamente relacionadas con la velocidad del proceso.

- 30 La adición de los catalizadores a la materia prima se realiza de forma previa al inicio de la reacción en una proporción de 0,25 al 2% del total de la materia presente en el lecho de reacción.

Aditivos iniciadores

- 35 La actividad de los catalizadores de cracking es potenciada con el uso de aditivos iniciadores. Se trata de arcillas ricas en óxidos de hierro. La utilización de estas arcillas, en especial las arcillas rojas con mayor contenido en óxidos ferrosos fomenta la presencia de hidrógeno en el núcleo del reactor. Su dosificación varía en función de la materia prima siendo su proporciones de 0,5 al 2% del total de la entrada de la materia prima.

- 40 Se ha comprobado que mediante esta adición de arcilla roja, constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, mejora sustancialmente la reacción de pirólisis, ya que el comportamiento de los coloides que forman las partículas de inferiores a los 0,002 mm, mejoran el rozamiento y el intercambio. El comportamiento de la arcilla combina su capacidad de intercambio catiónico con la actividad soporte de reacción al mejorar la lubricidad del lecho. Con este aditivo en este procedimiento minimiza la producción de sólidos no procesados, maximizando la producción de hidrocarburos líquidos.
- 45

Aditivos coadyuvantes

5 Para garantizar la ausencia de O₂ se emplean unos productos denominados aditivos coadyuvantes de captura de oxígeno. El empleo de compuestos derivados de ácidos carboxílicos o policarboxílicos permite capturar el oxígeno producido al reaccionar con dichos compuestos generando CO₂. La proporción de estos productos depende del oxígeno presente en las materia primas, variando entre el 0,5 % para el caso de plásticos, hasta el 10% en el caso de biomasa. Se dosifican en el reactor.

10 Se emplean bentonitas sódicas como aditivos coadyuvantes de captura de agua, para disminuir la presencia de agua en el reactor gracias a la reacción de estas sustancias con el agua.

15 Se emplean también aditivos coadyuvantes de mejora de lubricidad para mejorar la lubricidad de la mezcla y elevar la viscosidad. Se pueden adicionar bentonitas cálcicas en proporciones variables del 1 al 5% de la mezcla del lecho de reacción. Para la pirolisis de mezclas con alto porcentaje de biomasa la proporción de bentonitas cálcicas debe ser superior al 3% de la mezcla de reacción.

Aditivos de intercambio y regulación

20 Para establecer la condiciones de reacción en un pH superior a 5 se utilizan otros productos químicos denominados aditivos de intercambio y regulación que se dosifican en el inicio de la reacción y en proporción necesaria para la generación de un medio de reacción comprendido entre un rango de pH superior a 5

Los productos químicos que se utilizan son carbonatos cálcicos y sódicos con tamaño de partículas menores a 5 nanómetros y con dureza menor a 1,5, químicamente estable a pH comprendidos entre 4 y 9.

25 Se dosifican en el inicio de la reacción y en proporción adecuada necesaria para la generación de un medio de reacción comprendió entre un rango de pH superior a 5.

30 La adición de bentonitas sódicas y cálcicas incrementa la capacidad de intercambio de Ca y Na. En proporciones superiores al 3% dan lugar a una elevada viscosidad y proporcionan lubricidad a la mezcla de reacción. En función de su composición desarrollan una acción plastificante del lecho de reacción.

Condiciones de proceso

La materia prima es introducida al mezclador primario (1) y se mezcla con catalizadores en proporciones de 0,25-2% a la entrada del mezclador.

- 5 Seguidamente entra en el mezclador secundario (8) donde se mezcla con los aditivos de intercambio y regulación.

Las condiciones de proceso son:

- 10 • La temperatura de reacción se depende de las materias primas procesadas, fundamentalmente en función de su composición elemental de carbono, hidrógeno y oxígeno, esta temperatura varía desde 220 a 450 °C.
- Para materias primas con alto porcentaje en carbono e hidrógeno, los rangos de temperaturas de reacción se sitúan entre 220 °C y 320 °C. Para materiales con mayores porcentajes de oxígeno la temperatura de reacción se sitúa entre 300 °C y 450°C.
- 15 • Presión dentro del rango -1 a 2 atmósferas
- Agitación entre 50 y 600 rpm
- La energía térmica requerida es del orden de 0,1 y 2,5 kWh por kg de materia prima, de forma que garantice el rango necesario de temperaturas de reacción.
- Presión de N₂ que garantice barrido a lo largo de los reactores

- 20 Con posterioridad y debido a la agitación externa la mezcla pasa al reactor (9).

En esta etapa se mezcla con los aditivos coadyuvantes en función del O₂, agua y temperatura de la reacción.

Las condiciones de esta segunda etapa son las siguientes: O₂ menor de 100 ppm, H₂O menor de 5% y dureza de la mezcla mayor que 4.

- 25 Con posterioridad a los reactores, la materia prima se ha transformado en una mezcla de hidrocarburos que se transfieren a las torres de destilación (10) y fraccionamiento 1 y 2 (11 y 12). Las temperaturas de destilación varían en la entrada y la salida en el rango de 350 °C a 200 °C y en las torres de fraccionamientos entre las temperaturas de 200°C a 10 °C.

- 30 Los productos fraccionados son almacenados en los depósitos (13,14 y 15) en función de su composición dando lugar productos pesados, medios y ligeros.

Ejemplo 1

Aplicación de la invención a biomasa de maderas blandas

Para una planta diseñada para tratar 3.500 kg/hora

5 Materia prima: biomasa con una humedad inferior al 15% procedente de maderas blandas (*Populus spp.*, *Betula spp.*, *Pinus spp.*)

Catalizador del tipo aluminosilicatos 1,5%

Aditivos de proceso

Aditivos iniciadores (arcillas rojas) 0,8%

Aditivos coadyuvantes de captura de agua (bentonitas) 5%

10 Aditivos coadyuvantes de captura de oxígeno (ác. carboxílicos) 8%

Aditivos coadyuvantes de dureza (silicatos) 8%

Aditivos de regulación (carbonatos) hasta pH mayor que 5

Condiciones de proceso

Temperatura de reacción en etapa 1: 250-350°C

15 Temperatura de reacción en etapa 2: 250-150°C

Presión de proceso -0,2 atm

Adición de N₂ 0,5 m³ N/hora

Agitación 450 rpm

Oxígeno en reactor menor de 10 ppm

20 Cantidad de productos obtenidos

1 m³ de hidrocarburos líquidos por cada 3,5 tn de materia prima

Distribución de productos obtenidos

10-5% fracciones ligeras

70-65% fracciones medias

25 20-30% fracciones pesadas

Ejemplo 2

Aplicación de la invención a biomasa de maderas duras

Para una planta diseñada para tratar 3.500 kg/hora

Materia prima: biomasa con una humedad inferior al 15% procedente de maderas duras
(*Quercus spp*, *Castanea spp*, *Ulmus spp*)

5

Catalizador del tipo aluminosilicatos 1,5%

Aditivos de proceso

Aditivos iniciadores (arcillas rojas) 0,8%

Aditivos coadyuvantes de captura de agua (bentonitas) 5%

10

Aditivos coadyuvantes de captura de oxígeno (ác. carboxílicos) 8%

Aditivos coadyuvantes de dureza (silicatos) 3%

Aditivos de regulación (carbonatos) hasta pH mayor que 5

Condiciones de proceso

Temperatura de reacción en etapa 1: 250-350°C

15

Temperatura de reacción en etapa 2: 250-150°C

Presión de proceso -0,2 atm

Adición de N₂ 0,5 m³ N/hora

Agitación 250 rpm

Oxígeno en reactor menor de 10 ppm

20

Cantidad de productos obtenidos

1 m³ de hidrocarburos líquidos por cada 3,5 tn de materia prima

Distribución de productos obtenidos

10-5% fracciones ligeras

70-65% fracciones medias

25

20-30% fracciones pesadas

Ejemplo 3

Aplicación de la invención a mezcla de residuos procedentes de plantas de tratamiento de residuos urbanos.

Para una planta diseñada para tratar 2.000 kg/hora

- 5 Materia prima: mezcla de residuos procedentes de plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos a los que se ha eliminado la materia orgánica fresca, los metales y los materiales inertes tipo cristal.

Catalizador del tipo aluminosilicatos 2%

Aditivos de proceso

- 10 Aditivos iniciadores (arcillas rojas) 2%
Aditivos coadyuvantes de captura de agua (bentonitas) 1%
Aditivos coadyuvantes de captura de oxígeno (ác. carboxílicos) 0,5%
Aditivos coadyuvantes de dureza (silicatos) 8%
Aditivos de regulación (carbonatos) hasta pH mayor que 5

- 15 Condiciones de proceso

Temperatura de reacción en etapa 1: 250-350°C

Temperatura de reacción en etapa 2: 250-150°C

Presión de proceso -0,2 atm

Adición de N₂ 0,5 m³ N/hora

- 20 Agitación 300 rpm

Oxígeno en reactor menor de 10 ppm

Cantidad de productos obtenidos

1 m³ de hidrocarburos líquidos por cada 2 tn de materia prima

Distribución de productos obtenidos

- 25 20-15% fracciones ligeras
60-55% fracciones medias
20-30% fracciones pesadas

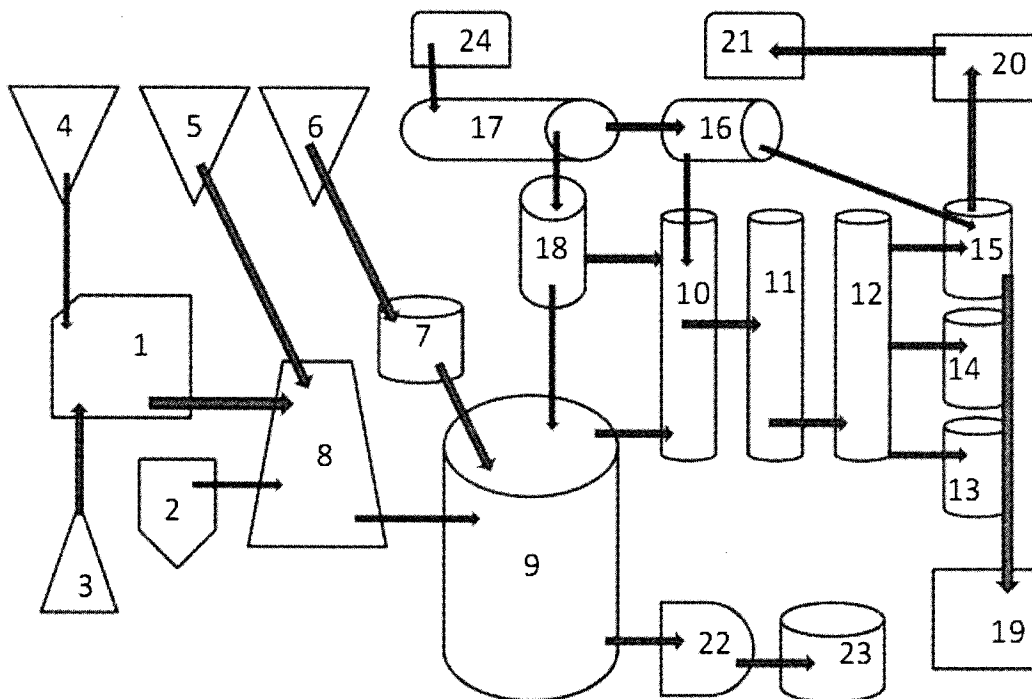
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener líquidos combustibles a partir de materiales poliméricos carbonados (residuos, plásticos y biomasa), que combina lleva a cabo un proceso de pirólisis flash con máxima eficiencia y **que comprende** las siguientes operaciones unitarias:
 - Homogenización.
 - Intercambio térmico.
 - Eliminación de oxígeno.
 - Mezclado con catalizadores y aditivos.
 - Craqueo térmico en condiciones controladas de temperatura (220-450°C), presión (-1 a 2 atm), agitación (50-600 rpm), oxígeno (1-10 ppm) y atmósfera de N₂.
 - Destilación.
 - Fraccionamiento
2. Un procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** permite transformar las materias primas de manera eficiente mediante su combinación adecuada con:
 - Catalizadores (en proporción del 0,25 al 2%).
 - Aditivos iniciadores (en proporción de 0,5% al 2%).
 - Aditivos coadyuvantes (en proporción entre el 0,5 y el 10%).
 - Aditivos de regulación e intercambio (en proporción hasta un pH mayor que 5).
3. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que la acción de los catalizadores y aditivos, previamente mencionados, **permite:**
 - Una disminución en la generación de partículas volátiles generadas, en comparación con otros procedimientos similares.
 - El empleo de condiciones moderadas de presión en la pirólisis flash.
 - La reducción de temperatura durante dicha pirólisis entre 100 y 170°C, en comparación con otros procedimientos propuestos en la literatura, con el consecuente ahorro energético, que se manifiesta en un consumo reducido entre 0,3 y 3 kWh por kg de materia prima.
 - El control adecuado del lecho de reacción en cuanto a la viscosidad, la dureza de sus componentes y el rozamiento dinámico.
 - Minimiza la producción de sólidos no procesados.
 - Maximiza la producción de hidrocarburos líquidos, en comparación con otros procedimientos descritos en la literatura.
 - Un proceso que no requiere cloro y que, por tanto, reduce el impacto a medio y la corrosión de los materiales.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores **que implica** el empleo de una mezcla de catalizadores y aditivos de las siguientes características:
- 5 - Catalizadores entre los que destacan aluminosilicatos tipo zeolitas de estructura porosa con diámetros de poro mínimos entre 3 y 30 Angstroms, en una proporción entre 0,25 y 2% del total de la materia presente en el lecho de reacción.
 - 10 - Arcillas ricas en óxidos de hierro, que fomentan la hidrogenación en el núcleo de reacción (0,5 – 2%), reduciendo notablemente la generación de sólidos no procesados.
 - 15 - Derivados de ácidos carboxílicos o policarboxílicos, que causan la captura del oxígeno generado en la reacción de craqueo, procedente de los distintos tipos de materiales poliméricos y biomásicos. Se adicionan en proporción del 0,5 % para el caso de plásticos hasta un 10% en el caso de biomasa.
 - Bentonitas sódicas y cálcicas (1 - 5%, con al menos un 3% en bentonitas cálcicas), que mejoran el rendimiento del proceso.
 - Silicatos (1 - 10%).
- 20 5. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores que **se caracteriza porque** la mezcla de materias primas, catalizadores y aditivos, junto con la energía aportada al proceso en forma de energía térmica y cinética, que se realiza en un tiempo de residencia inferiores a 2 minutos en el cuerpo del reactor, genera líquidos combustibles similares a los obtenidos por destilación y refino de petróleo.

25

1. Entrada materia prima y mezclador primario
2. Intercambiador térmico
3. Equipo nitrógeno y eliminador de oxígeno
4. Depósito y dosificador catalizador
5. Depósito y dosificador aditivos iniciadores
6. Depósito coadyuvantes
7. Dosificador de control y coadyuvantes
8. Mezclador secundario
9. Reactor
10. Torre de destilación
11. Torre de fraccionamiento 1
12. Torre de fraccionamiento 2
13. Depósito producto pesado
14. Depósito producto medio
15. Depósito producto ligero
16. Depósito de control
17. Condensador
18. Reflujo
19. Estabilización y filtrado
20. Acondicionamiento de gases
21. Grupo electrogenerador
22. Recuperación de catalizadores
23. Regeneración de catalizadores
24. Enfriadora





- ②① N.º solicitud: 201200886
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.09.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FRENCH, R. et al. "Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production". Fuel Processing Technology, 2010, vol. 91, no 1, p. 25-32, puntos 3 y 5.	1-5
A	HERNÁNDEZ, M. R. et al "Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor", Journal of analytical and applied pyrolysis, 2005, vol. 73, no 2, p. 314-322, puntos 1, 2 y 4.	1-5
A	WO 2010033512 A1 (UNIV MINNESOTA et al.) 25.03.2010, página 9, líneas 1-9; página 10, líneas 10-22; página 11, líneas 1-20.	1-5
A	CHEN, M. et al "Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, vol. 82, no 1, p. 145-150, puntos 1, 2 y 4.	1-5
A	WO 2011031320 A2 (UNIV MASSACHUSETTS) 17.03.2011, páginas 2-3; figura 1.	1-5
A	WO 2011103054 A2 (UOP LLC et al.) 25.08.2011, párrafos [0007-0008],[0014-0019],[0022].	1-5

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
19.02.2014

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C1/00 (2006.01)

C07C1/20 (2006.01)

C10G1/00 (2006.01)

C08J11/00 (2006.01)

C10L1/00 (2006.01)

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

C07C, C10G, C08J, C10L

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, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.02.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-5	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	FRENCH, R. et al. "Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production". Fuel Processing Technology, 2010, vol. 91, no 1, p. 25-32, puntos 3 y 5.	2010
D02	HERNÁNDEZ, M. R. et al "Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor", Journal of analytical and applied pyrolysis, 2005, vol. 73, no 2, p. 314-322, puntos 1, 2 y 4.	12.04.2005
D03	WO 2010033512 A1 (UNIV MINNESOTA et al.)	25.03.2010

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 proceso de pirolisis flash catalítica donde materiales poliméricos son convertidos en combustibles líquidos.

El documento D01 divulga un proceso de pirolisis catalítica de biomasa para la obtención de bio-oil donde la biomasa se pone en contacto con un catalizador (zeolita o zeolita modificada) en el reactor a una temperatura de 400-600°C. No se contempla la utilización de aditivos en el proceso. (Ver puntos 3 y 5).

El documento D02 divulga un proceso de pirolisis catalítica flash de polietileno de alta densidad en un reactor de lecho fluidizado donde el catalizador utilizado es una zeolita. El proceso se lleva a cabo en atmósfera inerte a 400-800°C y se estudia el efecto que tienen la temperatura y tipo de catalizador en la cantidad y composición del producto obtenido. Al igual que en el documento anterior, no se utilizan aditivos para mejorar las condiciones y/o productos. (Ver puntos 1, 2 y 4).

El documento D03 divulga un proceso de obtención de bio-oil a partir de biomasa donde ésta es sometida a un pretratamiento en condiciones ácidas o alcalinas, dependiendo del tipo de la materia prima, y una posterior pirolisis catalítica con calentamiento mediante microondas. Este documento contempla la utilización de aditivos en el proceso de pirolisis, tratándose éstos de materiales que absorben las microondas, lo cual favorece la consecución de la temperatura de reacción. No obstante, este documento no contempla la agitación en el reactor ni la destilación y fraccionamiento posterior de los productos obtenidos dado que el pretratamiento de la biomasa evita precisamente la necesidad de estas etapas adicionales. (Ver pág. 9, lín 1-9; pág. 10, lín. 10-22; pág. 11, lín. 1-20).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento para obtener líquidos combustibles a partir de materiales poliméricos mediante pirolisis que contemple todas las etapas y condiciones de operación que se recogen en la reivindicación 1 de la solicitud.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-5 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.