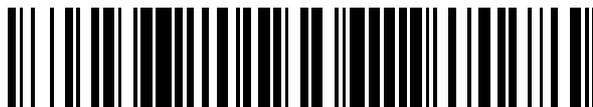


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 527**

21 Número de solicitud: 201431126

51 Int. Cl.:

C10G 1/00 (2006.01)

C08J 11/18 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

25.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.01.2016

71 Solicitantes:

**DIESELR TECH, S.L. (100.0%)
C/ Historiador Josep LLadanosa, 2
25002 Lleida ES**

72 Inventor/es:

**MEDINA CABELLO, Francisco;
LIBOTEAN, Dan y
GRIÑO PIRO, Juan**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

54 Título: **Proceso para la obtención de gasolina R y/o diesel R**

57 Resumen:

Proceso para la obtención de gasolina R y/o diesel R. La presente invención se refiere a un proceso para la obtención de gasolina R y/o diesel R que comprende el tratamiento en una sola etapa y en continuo de combustible sólido recuperado (CSR) empleando un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares (HDL) que contienen Mg, Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr y Cu en forma de oxihidroxi o como especies fluoradas, así como al sistema de obtención.

ES 2 557 527 A1

DESCRIPCIÓN
PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE GASOLINA R Y/O DIESEL R

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5

La presente invención se refiere a un proceso ventajoso para la obtención de combustibles líquidos a partir de residuos. En particular dichos combustibles son gasolina R y/o diesel R.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10

Actualmente la gestión de los residuos se ha convertido en una problemática importante, principalmente debido al efecto nocivo que provocan sobre los humanos y el medioambiente. Para minimizar la contaminación del suelo, del agua y del aire es necesario reducir las emisiones de gases de efecto invernadero así como los residuos tóxicos y/o peligrosos que se generan. En esta dirección, la directiva vigente de la UE [1] establece la jerarquía de gestión de residuos, dando prioridad a la prevención y reducción de residuos, seguido por la reutilización, reciclado y valorización, y en el último caso la eliminación de los mismos.

15

20

Por otra parte, la problemática energética mundial caracterizada por el aumento de la demanda de energía, junto con el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, comporta una búsqueda continua de fuentes alternativas de energía. De aquí el interés en estudiar y desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de residuos para la recuperación de material y la obtención de combustibles que puedan sustituir los combustibles convencionales. La obtención de combustibles alternativos a partir de residuos ofrece doble ventaja, evitando la deposición en vertederos y reduciendo el uso de combustibles fósiles, las dos fuentes más importantes de emisiones de gases de efecto invernadero.

25

30

El crecimiento económico y la masiva urbanización son los principales factores que contribuyen al aumento del volumen de residuos urbanos. Sin embargo, los residuos se generan también en otras actividades industriales y comerciales (la construcción y demolición, minería o agricultura, etc.). Así pues, el contenido de los residuos puede ser tan variado como su origen pudiendo contener materiales como plásticos, gomas, neumáticos de automóviles, papel, cartón, productos textiles, aceites usados, entre otros. Como consecuencia de esta elevada diversidad, la gestión y tratamiento de estos residuos se vuelve compleja.

35

Entre los diferentes métodos utilizados para la gestión de residuos, el más antiguo y utilizado es el vertido en colectores autorizados. Este método resulta muy poco efectivo tanto desde el punto de vista de espacio físico necesario, como medioambiental, ya que contribuye a la contaminación del suelo, del aire y de las aguas subterráneas. El vertido en colectores produce también la descomposición bacteriana, generando grandes cantidades de metano y dióxido de carbono, además de amoníaco, monóxido de carbono y compuestos orgánicos como diclorobenceno, benceno o cloruro de vinilo.

10 Una alternativa al proceso de almacenaje, es la que se basa en la reutilización de estos residuos como posible fuente energética o de productos químicos de interés para otros procesos, idea muy atractiva actualmente [2-15].

En los últimos años, diferentes tecnologías han surgido para solucionar la problemática de la gestión y el tratamiento de residuos. Las tecnologías más utilizadas son:

i) Plantas de incineración para conversión de residuos en energía (waste-to-energy plants) en las que el residuo se quema para producir vapor, el cual se puede utilizar para generar electricidad. Las ventajas de esta tecnología se centra principalmente en la sustancial reducción de la cantidad de residuos que se produce (hasta el 75% w/w y el 95% v/v) y la recuperación energética generada. Sin embargo, el mayor inconveniente de este sistema son las emisiones generadas que pueden contener grandes cantidades de dioxinas, furanos, dióxidos de azufre, ácido clorhídrico, metales pesados, partículas en suspensión y cenizas.

ii) Plantas de degradación de residuos para transformarlos en combustibles o compuestos químicos con un cierto valor añadido. Por ejemplo, los plásticos y las gomas pueden ser despolimerizados tanto térmica como catalíticamente. En el primer caso, el proceso tiene tres etapas: fusión de la materia prima, pirólisis (600-700 °C) y tratamiento hidrotérmico del producto líquido. En el segundo caso, el proceso tiene lugar en una sola etapa a temperaturas moderadas (400-500 °C) y presiones moderadas-altas (10-60 atm) en función del catalizador utilizado. El uso de catalizadores en los procesos de despolimerización tiene como fin suavizar las condiciones de operación (temperatura de operación y el tiempo de residencia en el reactor) y dirigir la reacción de craqueo hacia la obtención de unos productos de interés, ya que intervienen en la cinética y el mecanismo de reacción. Los catalizadores utilizados se basan en zeolitas, ferrihidritas o diferentes tipos de óxidos.

Por otra parte, existen diversas patentes relacionadas con el tratamiento de residuos para su transformación en combustibles líquidos. Las materias primas utilizadas son muy diversas y van desde el uso de materiales biomásicos como plantas, restos de poda, serrín, algas [16-24] o celulosa, hemicelulosa y lignina [25-30] hasta residuos plásticos [31-42], mezclas de biomasa y plásticos [43], mezclas de neumáticos y plásticos [44, 45], neumáticos [46], mezclas de neumáticos, plásticos y aceites usados [47], residuos sólidos urbanos [24, 48, 49], residuos industriales [50] o aceites vegetales o animales [30, 51, 52].

10

Igualmente, está generalizado el tratamiento catalítico de estos residuos en varias etapas tales como las que se describen a continuación:

15 - Pretratamiento de la materia prima a tratar consistente principalmente en un lavado con agua a temperatura ambiente o vapor de agua, un secado un triturado, y/o un peletizado.

20 - Impregnación de los residuos con un producto inorgánico sólido (sulfatos/nitratos/hidróxido/cloruro de aluminio, hidróxido de amonio/magnesio/potasio/calcio/sodio, etc.), solventes ácidos o básicos, o productos orgánicos (biofuel o/y hidrocarburos).

25 - Pirólisis en diferentes tipos de reactor (tubular, agitado, de membrana, etc.) diferentes procesos (batch o continuo), en presencia de H₂, o vapor, o materiales térmicos (arena de sílice), etc. El material catalítico también es muy diverso y generalmente no se describe en profundidad. Se han encontrado pocas referencias en las que se utilizan materiales tipo óxidos o zeolitas [17, 18, 21, 25-29, 31, 44, 45] como catalizador el cual se mezcla con la materia prima para introducirlo en el reactor.

- Utilización de sistemas de separación o enfriamiento como unidad separada del reactor como el uso de columnas de enfriamiento, etc.

30 Las condiciones de operación en las que operan estos procesos patentados son muy amplias. Incluso el mismo método puede trabajar a presiones entre 1 y 200 atm dependiendo de la materia prima que se trate, el pretratamiento que se realice o el agente catalítico utilizado. Las conversiones a combustible líquido obtenidas parece que dependen directamente de la selectividad del proceso ya que las patentes que presentan valores más
35 altos son aquellas en las que se realiza el tratamiento de solo biomasa o plásticos de un

solo tipo (a lo sumo de combinación de tres), como por ejemplo conversiones del 98% para el tratamiento de poliestireno [33] o del 65% para el tratamiento de restos de pino [16].

5 En la mayoría de los casos se notifica la obtención de un producto denominado con el término genérico de "combustible líquido" sin indicar si se trata de un combustible convencional de automoción como la gasolina o el diesel, una mezcla muy heterogénea y amplia de compuestos orgánicos, que usualmente no cumplen con las especificaciones de las normativas en vigor tanto para la gasolina como para el diesel. El término "combustible líquido" puede abarcar un amplio abanico de materiales a parte de los combustibles
10 convencionales utilizados en la automoción.

No obstante, hasta la fecha, no existen tecnologías que se definan como versátiles en cuando al tipo de alimentación al sistema ya que son específicas para cada tipo de residuos, o no permiten un procesado en continuo, o no se obtiene de forma directa y en una sola
15 etapa gasolina y/o diesel que cumpla especificaciones para su uso en vehículos.

Así pues, los presentes inventores han desarrollado un proceso que permite el tratamiento de combustible sólido recuperado (CSR), solo o con residuos industriales líquidos, para su reducción y conversión en productos de interés para la automoción como son la gasolina o
20 el diesel (gasolina R y diesel R) que cumplen con las especificaciones de las normativas españolas [53] y europeas [54, 55] en vigor, o que se puedan reutilizar para otros fines o transfórmalos fácilmente en productos químicos de interés. Asimismo, los productos de reacción que se obtienen en el proceso propuesto son combustibles semejantes a los combustibles convencionales tal y como la gasolina y el diesel, y que cumplen los
25 estándares en vigor establecidos para estos combustibles, y que debido a que tienen proveniencia de una fuente alternativa, en este caso de residuos, se denominan como gasolina R y diesel R.

Sorprendentemente, los presentes inventores han desarrollado un proceso catalítico basado
30 en el uso de hidróxidos dobles laminares para el tratamiento de combustible sólido recuperado (CSR), preferentemente proveniente de residuo sólido urbano (RSU) o residuos industriales sólidos (RIS), preferentemente mezclado con residuos industriales líquidos (RIL), para su conversión en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R), en una sola etapa. Las principales ventajas de la innovación son:

35

1. El tratamiento de forma directa de un residuo ecléctico como es el CSR que es una mezcla de materiales proveniente de residuos que contiene en varias proporciones diferentes fracciones de material orgánico, como plástico de todos los tipos, papel y cartón, textiles, gomas, neumáticos usados, fibras u otros residuos agrícolas y ganaderos, preferentemente mezclado con residuos industriales líquidos (RIL) como aceites minerales y fueloil usados, aceites vegetales o grasas animales.

2. El uso de materiales catalítico del tipo hidróxidos dobles laminares y derivados para el tratamiento en una sola etapa de este tipo de residuos, en un sistema en continuo empleando un lecho catalítico fijo de dichos hidróxidos laminares, que permiten controlar por ellos mismos parámetros vitales como son el pH y la actividad de rotura del enlace carbono-carbono de las moléculas de dichos residuos transformándolas a gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) con tiempos de residencia en un reactor en continuo relativamente bajos (menor a 15 minutos). Los hidróxidos dobles laminares, HDLs son materiales que corresponden al tipo de las arcillas aniónicas sintéticas y que poseen una gran capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, porosidad y propiedades metálicas y funcionales ácido-base controladas. Es por ello, que actualmente estos materiales tienen gran interés para su uso como catalizadores en diversas reacciones orgánicas. Existen antecedentes del uso de HDLs en reacciones del tipo de condensación, reducción, esterificación y transesterificación, hidrogenación, deshidrogenación oxidativa, isomerización y polimerización [56-62]. También se han empleado en procesos de reformado catalítico de hidrocarburos líquidos, con vapor de agua y aire como fuente de oxígeno, para generación de hidrógeno [63], y se han probado en procesos de desoxigenación de aceites grasos y sus derivados para la fabricación de diesel renovable por la eliminación del grupo carboxilo en forma de CO₂ o CO [64]. Sin embargo, la aplicación que ha ido aumentando el interés en las últimas décadas es la producción de biodiesel mediante la reacción de ácidos grasos con alcohol. La diversidad de los procesos indicados anteriormente, en cuales los HDLs se emplean como catalizadores, indica que dichos materiales son muy versátiles. Por ello y también debido a la gran diversidad química y la posibilidad de introducir en su estructura diferentes tipos de metales y modular las propiedades ácido-básicas de dichos materiales, que los HDLs se consideran excelentes candidatos para su empleo en procesos catalíticos de despolimerización e isomerización de mezcla de CSR y RIL como se ha comentado anteriormente.

3. Un sistema de tratamiento catalítico en continuo que permite de forma directa y en continuo la transformación de las moléculas de residuos (CSR y RIL) a tratar en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) que cumplen las especificaciones de las normativas en vigor.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de gasolina R y/o diesel R que comprende el tratamiento en una sola etapa y en continuo de combustible sólido recuperado (CSR), proveniente de residuo sólido urbano (RSU) o residuo industrial sólido (RIS), que consta en una mezcla de residuos orgánicos triturados, preferentemente sin residuos inorgánicos, preferentemente mezclado con residuos industriales líquidos (RIL), empleando un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares (HDL) que contienen Mg, Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr y Cu en forma de oxihidroxi o como especies fluoradas y que opcionalmente contiene agentes dopantes como óxidos de sodio, potasio, calcio, bario, cesio y lantano.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un sistema continuo de obtención de gasolina R y/o diesel R según la figura 1.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 representa un esquema del sistema continuo para llevar a cabo el proceso de la invención. Los diferentes elementos representados son los siguientes:

- un silo de almacenamiento de CSR (1),
- 25 - una unidad de alimentación (2),
- una válvula de alimentación (3), preferiblemente de tajadera,
- un depósito de mezclado (4),
- un agitador mecánico (5),
- un depósito de residuos industriales líquidos (6),
- 30 - una bomba de sólidos (7),
- un depósito de secado (8),
- un condensador (9),
- un decantador (10),
- un depósito colector (11),
- 35 - una bomba de alimentación (12),
- un horno (13),

- reactor de despolimerización catalítica (14),
- una columna de destilación (15),
- un condensador (16),
- un decantador (17),
- 5 - depósitos colectores (18) y (19),
- un separador sólido-líquido (20),
- un depósito colector (21),
- una o más bombas de vacío (22),
- una cámara de combustión de un generador de electricidad (23),
- 10 - un intercambiador de calor (24),
- una bomba (25).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de gasolina R y/o diesel R que comprende el tratamiento en una sola etapa y en continuo de combustible sólido recuperado (CSR), preferentemente sin residuos inorgánicos, empleando un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares (HDL) que contienen Mg, Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr y Cu en forma de oxihidroxido o como especies fluoradas.

20 En una realización preferente, el CSR se mezcla con residuos industriales líquidos (RIL), preferiblemente aceites minerales usados, fueloil usado, aceites vegetales o grasas animales. Preferiblemente, independientemente de cualquiera de las realizaciones indicadas en el presente documento, dicho proceso se lleva a cabo en condiciones de presión
25 atmosféricas (o menores a la atmosférica) y temperaturas no superiores a 400 °C, preferiblemente entre 300 °C y 400 °C.

En el contexto de la presente invención, se entiende por "gasolina R" o "diesel R" los combustibles semejantes a la gasolina y el diesel convencionales, respectivamente, que
30 cumplen con los estándares en vigor establecidos para estos combustibles y que debido a la proveniencia de los residuos de origen para su obtención se denominan como gasolina R o diesel R.

En el contexto de la presente invención, los combustibles sólidos recuperados (CSR) son
35 mezclas compuestas por una variedad de materiales proveniente de residuos no peligrosos como pueden ser residuos sólidos urbanos (RSU), concretamente la fracción resta de la

recogida selectiva, o diferentes residuos específicos asimilable a los urbanos, denominados residuos industriales sólidos (RIS), como pueden ser residuos comerciales, residuos de construcción y demolición, lodos de depuradora. Los residuos enumerados, seleccionados para la eliminación de los materiales inorgánicos y la fracción orgánica compostable, triturados, y con unas características de calidad que cumplen con las normas europeas especificadas por el Comité Europeo de Normalización [65], se denominan combustibles sólidos recuperados (CSR). La composición del CSR que puede ser utilizado como materia prima en el proceso propuesto en esta invención es muy variada.

10 En una realización preferente, el combustible sólido recuperado comprende por lo menos un residuo entre papel y cartón; materiales plásticos; materiales textiles; gomas y neumáticos; fibras; residuos agrícolas y ganaderos; en el que dichos residuos deben estar triturados en fracciones inferiores a 30 mm. Los residuos que componen el combustible sólido recuperado (CSR) no se procesan de manera individual, sino que se tratan como mezclas compactas de
15 diferentes proporciones de cada tipo de residuo.

En una realización más preferente, el combustible sólido recuperado comprende papel y cartón hasta un 40% en peso.

20 En otra realización más preferente, el combustible sólido recuperado comprende materiales plásticos entre un 30 y un 100% en peso.

En otra realización más preferente, el combustible sólido recuperado comprende residuos agrícolas y ganaderos hasta un 20% en peso.

25 En otra realización más preferente, el combustible sólido recuperado comprende materiales textiles entre un 10 y un 60% en peso.

30 En otra realización más preferente, el combustible sólido recuperado comprende gomas y neumáticos hasta un 50% en peso.

En una realización preferente, en el proceso de la presente invención el catalizador basado en hidróxidos dobles laminares (HDL) comprende uno o más agentes dopantes, que se selecciona entre óxidos de sodio, potasio, calcio, bario, cesio y lantano.

35 En otra realización preferente, dicho proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.

En una realización preferente, el combustible sólido recuperado se mezcla con residuos industriales líquidos.

- 5 En otra realización preferente, los residuos industriales líquidos utilizados según la presente invención son aceites minerales o fueloil usados, aceites vegetales o grasas animales.

Las proporciones obtenidas de cada uno de los dos combustibles indicados (gasolina R y diesel R) dependen de las condiciones de operación tales como la temperatura de entrada
10 en el reactor de despolimerización catalítica, la distribución de temperatura en la columna de destilación, la presión de operación, como también de las características y la composición de la materia prima.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un sistema continuo para la
15 obtención de gasolina R y/o diesel R a partir de CSR (combustible sólido recuperado), opcionalmente con RIL (residuos industriales líquidos), que comprende los siguientes elementos:

- una unidad de alimentación (2),
- una válvula de alimentación (3), preferiblemente de tajadera,
- 20 - un depósito de mezclado (4),
- un agitador mecánico (5),
- un depósito de secado (8),
- un condensador (9),
- un horno (13),
- 25 - reactor de despolimerización catalítica (14),
- una columna de destilación (15),
- un condensador (16),
- un separador sólido-líquido (20),
- una o más bombas de vacío (22),
- 30 - una cámara de combustión de un generador de electricidad (23),
- un intercambiador de calor (24).

En una realización preferida, dicho sistema continuo para la obtención de gasolina R y/o diesel R comprende además los siguientes elementos:

- 35 - un silo de almacenamiento de CSR (1),
- un depósito de residuos industriales líquidos (6),

- una bomba de sólidos (7),
- un decantador (10),
- un depósito colector (11),
- una bomba de alimentación (12),
- 5 - un decantador (17),
- depósitos colectores (18), (19) y (21),
- una bomba (25).

10 A continuación, se proporciona una explicación más detallada de dicho sistema y su funcionamiento.

El sistema de tratamiento del CSR, preferentemente mezclado con RIL para su conversión a combustibles líquidos como gasolina y diesel (gasolina R y diesel R) incluye opcionalmente un silo de almacenamiento de CSR (1) de donde el residuo sólido se introduce en el proceso
 15 mediante una unidad de alimentación (2) a base de transportadores con tornillos sinfín y una válvula de alimentación (3), un depósito de mezclado (4) que dispone de una chaqueta térmica a través de cual está recirculando un fluido térmico que esta precalentando la mezcla de residuos alimentados, previsto con un agitador mecánico (5). El sistema incluye opcionalmente un depósito de residuos industriales líquidos (6) que se pueden alimentar en
 20 el depósito de mezclado (4), y también opcionalmente una bomba de sólidos (7) para trasvasar la mezcla a un segundo depósito de secado (8) de los residuos. Los vapores producidos en el depósito de secado (8) se recuperan y se transforman en fase líquida en un condensador (9). La fase líquida es enviada opcionalmente a un decantador (10) con función de separación de la fase orgánica y la fase acuosa evaporadas en el depósito de secado (8).
 25 La fase orgánica separada por decantación se reenvía en el depósito de mezclado (4), ayudando a mezclar y homogeneizar los residuos alimentados, mientras que la fase acuosa se recupera opcionalmente en un depósito colector (11). El producto pastoso formado en el depósito de secado (8) se envía opcionalmente por medio de una bomba de alimentación (12) al reactor de despolimerización catalítica (14), pasando previamente por un horno (13)
 30 para calentarlo hasta la temperatura de reacción. El reactor de despolimerización catalítica (14) contiene el catalizador a base de catalizadores del tipo HDLs o HDLs modificados en un lecho fijo. Los productos de reacción en fase de vapor, se separan a través de una columna de destilación (15), pasan por un condensador (16) montado a la cabeza de la columna de destilación (15) para la condensación de los vapores recuperados, y se envían
 35 opcionalmente a un decantador (17) para la separación de la fase acuosa que se recoge opcionalmente en un depósito colector (18), y la fase orgánica que constituye el producto del

proceso y se recoge opcionalmente en un depósito colector (19). En función de las condiciones de operación y las características y la composición de la materia prima, el producto de proceso puede ser gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R). La fracción líquida que consiste en hidrocarburos pesados e impropios inorgánicos que pueden llegar en el proceso junto con el CSR alimentado, o se pueden formar en el mismo proceso, se envían a un separador sólido-líquido (20), donde se recupera por una parte la fracción orgánica que se recircula en el depósito de mezclado (4), y por otra parte se eliminan los inertes inorgánicos en forma sólida y seca, que se recogen opcionalmente en un depósito colector (21). El proceso dispone de una serie de bombas de vacío (22) para la recogida de los gases no condensables formados en el proceso y su redireccionamiento hacia la cámara de combustión de un generador de electricidad (23) preparado para procesar esta mezcla de gases para aprovechar su contenido energético, un intercambiador de calor (24) para calentar un aceite térmico que circula en un circuito cerrado por la camisa del depósito de mezclado (4), impulsado opcionalmente por una bomba (25).

El residuo sólido a tratar, provenga de residuo sólido urbano (RSU) o de residuo industrial sólido (RIS), preferentemente debe estar libre de materia inorgánica, como metales, piedras, vidrio u otros impropios, y comprenderá por lo menos un residuo entre papel y cartón; materiales plásticos; materiales textiles; gomas y neumáticos; fibras; residuos agrícolas y ganaderos, que preferentemente deben estar triturados en fracciones inferiores a 30 mm. Los residuos sólidos se mezclan preferentemente con un residuo de tipo RIL, tal como aceites minerales o fueloil usados, aceites vegetales o grasas animales.

Para que se pueda alimentar en el proceso de conversión a combustibles líquidos como gasolina y diesel (gasolina R y diesel R), el CSR preferentemente no debe contener ninguna materia inorgánica, por lo cual el RSU y el RIS se pueden tratar previamente en una etapa de separación de estos residuos inorgánicos que no son adecuados para el proceso. Para aumentar la eficiencia de la primera fase del proceso de obtención de gasolina y diesel (gasolina R y diesel R), que consta en el secado del CSR y su transformación en un producto pastoso, los residuos sólidos orgánicos seleccionados deben ser triturados, preferiblemente en fracciones inferiores a 30 mm.

La mezcla de residuos, seleccionados para eliminar previamente los residuos inorgánicos, y triturados, denominada CSR y guardada opcionalmente en un silo de almacenamiento de CSR (1) se alimenta en el proceso de despolimerización catalítica a través de la unidad de alimentación (2) que puede consistir en una tolva paralelepípeda prevista en la parte inferior

con varios transportadores de tornillos sinfín de velocidad ajustable, que descargan el material a tratar en un transportador de tornillo sinfín transversal de velocidad constante. Este transportador, previsto con un sistema de pesaje, conduce y descarga el material en el depósito de mezclado (4), a través de una válvula de alimentación (3), preferiblemente de
 5 tajadera. La alimentación de residuo orgánico sólido triturado en el proceso se realiza a través de un sistema de control de cantidad, ajustando las velocidades de los transportadores de tornillos sinfín de la parte inferior de la tolva, en función de la cantidad detectada por el sistema de pesaje del transportador de tornillo sinfín transversal, y las necesidades de alimentación de CSR en el proceso.

10

La alimentación del material sólido triturado se realiza a través de una válvula de alimentación (3), preferiblemente de tajadera para evitar la acumulación del dicho material en la zona de alimentación contenida entre el transportador de tornillo sinfín transversal y el depósito mezclador (4), que pueda provocar obstrucciones. Además, debido a que durante
 15 el proceso de secado y transformación en producto pastoso es posible la formación de compuestos orgánicos volátiles que pueden ser fácilmente inflamables en contacto con el aire, se tiene que asegurar el cierre hermético del sistema, asegurado por la presencia de la válvula de alimentación (3).

20

Para favorecer y acelerar la transformación del residuo alimentado en un producto pastoso, en el depósito de mezclado (4) se alimenta también un producto líquido. Este producto puede ser preferentemente formado por residuos industriales líquidos que se alimentan en el proceso opcionalmente de un depósito de residuos industriales líquidos (6), o por una mezcla de hidrocarburos del tipo de aceite mineral obtenida en el mismo proceso de
 25 despolimerización catalítica en etapas posteriores. Asimismo, como producto líquido se puede usar la fracción orgánica recuperada opcionalmente en el decantador (10) donde se separan la fase orgánica y la fase acuosa evaporadas en el depósito de secado (8), como también la fase orgánica recuperada en el separador sólido-líquido (20) de inertes inorgánicos procedente del reactor de despolimerización catalítica, u otros residuos
 30 industriales líquidos.

El depósito de mezclado (4) en cual se alimenta el CSR, el RIL y el producto líquido recirculado del proceso está previsto con un agitador mecánico (5), para asegurar un mezclado íntimo entre los materiales sólidos y el líquido. El intenso mezclado y el aporte
 35 externo de calor por medio del aceite térmico que circula por la camisa de este depósito de mezclado (4), favorecen la disolución del material sólido a tratar con el producto líquido. El

sistema de calentamiento por paredes, basado en el uso del circuito de aceite térmico asegura una temperatura en la zona de mezclado de aproximadamente 150-180 °C. En estas condiciones de mezclado y temperatura, parte del CSR alimentado en el proceso sufre un proceso de fundición, lo que facilita su disolución en el producto líquido añadido.

5

La mezcla formada se alimenta opcionalmente a través de una bomba de sólidos (7) en un segundo depósito, denominado depósito de secado (8). En las condiciones termodinámicas de operación en los depósitos de mezclado (4) y de secado (8) existe la posibilidad de formación de compuestos orgánicos que en dichas condiciones se encuentren en estado de vapor, como también la evaporación del agua retenida físicamente por el CSR, o la humedad de dichos residuos. Su presencia en estado de vapor y la influencia de la bomba de vacío (22), que está creando un ligero vacío en el proceso de -20 a -50 mbares de presión manométrica, facilitan la separación de estos compuestos del producto pastoso formado en este depósito de secado (8). Los vapores formados en estas condiciones de operación se dirigen a un condensador (9) donde se enfrían y se transforman en fase líquida, que posteriormente se envía opcionalmente a un decantador (10). En este decantador (10) se realiza la separación de fases por diferencia de densidad, de tal forma que la fracción acuosa, más pesada, se acumula en la parte baja del decantador, de donde se puede eliminar opcionalmente en un depósito colector (11), mientras que la fracción orgánica, más ligera, se acumula en la parte alta del decantador, de donde se puede redirigir en el depósito de mezclado (4) para asegurar un medio líquido necesario para disolver el material sólido a tratar, favoreciendo y acelerando su transformación en un producto pastoso.

Una vez producido el secado del residuo alimentado y su transformación en un producto pastoso, este puede ser retirado del módulo opcionalmente por medio de una bomba de alimentación (12) y enviado a un horno (13) para calentarlo hasta la temperatura de reacción. Asimismo, en el horno (13), en un sistema basado por el uso de resistencias eléctricas se calienta la mezcla obtenida hasta temperaturas de 350-400 °C y se envía posteriormente al reactor de despolimerización catalítica (14), que contiene el catalizador a base de hidróxidos dobles laminares HDLs y modificados. En estas condiciones termodinámicas, y en presencia del catalizador, ocurre la reacción de despolimerización catalítica, rompiéndose las largas cadenas de átomos de carbono de los residuos orgánicos alimentados en el proceso, y dando lugar a la formación de compuestos con cadenas de carbono más cortas. Los productos de reacción encontrados en estado vapor se separan a través de una columna de destilación (15) con platos y fraccionamiento. Controlando la

35

variación de temperatura a lo largo de la columna de destilación (13) es posible separar diferentes tipos de combustibles líquidos, como la gasolina o el diesel (gasolina R y diesel R). La recuperación de estos combustibles se realiza en un condensador (16) instalado a la cabeza de la columna, donde los vapores recogidos se enfrían y se transforman en fase líquida. Debido a la posibilidad de formación de agua de reacción, los productos condensados se envían opcionalmente a un decantador (17) para su posterior separación por diferencia de densidad. La fracción acuosa, más pesada, se acumula en la parte baja del decantador (17), de donde se puede eliminar opcionalmente en un depósito colector (18), mientras que la fracción orgánica, más ligera, se acumula en la parte alta del decantador, de donde se puede recuperar opcionalmente en un depósito colector (19) de producto final.

Con el fin de evitar la acumulación de materia inerte en el proceso, como pueden ser compuestos inorgánicos introducidos en el proceso junto con el CSR alimentado, o formados dentro del mismo proceso de despolimerización catalítica, la mezcla de reacción que consiste en hidrocarburos pesados que se encuentra en estado líquido e impropios sólidos, se envía a un separador sólido-líquido (20), donde se recupera por una parte la fracción orgánica, y se eliminan por otra parte los residuos inorgánicos que se pueden recoger opcionalmente en un depósito colector (21). La fracción orgánica conteniendo hidrocarburos pesados propensos a ser despolimerizados se reenvía al proceso, alimentándose en el depósito de mezclado (4), donde junto con la fracción orgánica recuperada opcionalmente en el decantador (10) asegura el medio líquido necesario para la alimentación del CSR.

Los compuestos orgánicos volátiles que son no condensables en las condiciones de trabajo de los dos condensadores (9) y (16) son recogidos por el sistema de vacío formado por las bombas de vacío (22). Estas bombas están conectadas opcionalmente en los decantadores (10) y (17), respectivamente, aspirando los gases no condensables y dirigiéndolos a la cámara de combustión del generador de electricidad (23) adecuado para procesar estos gases, donde sufren un proceso de combustión mediante cual se aprovecha el contenido energético de estos gases. Asimismo, el proceso no tiene emisiones a la atmósfera, por lo cual es un proceso no contaminante. Además se ha de tener en cuenta que estos gases no condensables tienen un alto poder calorífico, por lo cual su combustión y el aprovechamiento de la energía almacenada por estos gases asegura un balance térmico positivo del proceso de despolimerización catalítica.

35

Los gases de escape del generador de electricidad que suministra la energía eléctrica necesaria para el proceso de despolimerización catalítica de la mezcla de CSR y RIL, y su transformación en gasolina y diesel (gasolina R y diesel R), se usan para calentar un aceite térmico, por medio de un intercambiador de calor (24). De esta manera se asegura la eficiencia energética del proceso, ya que la energía necesaria en el depósito de mezclado (4) está asegurada por un sistema de recuperación de energía.

En función de su contenido de materia orgánica (DQO - demanda química de oxígeno), el agua obtenida en el proceso de secado del residuo alimentado, que se recoge opcionalmente en el depósito colector (11), junto con el agua de proceso de despolimerización catalítica, que se recoge opcionalmente en el depósito colector (18), pueden ser sometidas a un tratamiento posterior para reducir dichas concentraciones de compuestos orgánicos y asegurar su posible uso para diversos fines.

Los residuos inorgánicos separados en el separador sólido-líquido (20), y recogidos opcionalmente en el depósito colector (21), como pueden ser improprios alimentados con el propio CSR, o sales inorgánicas formadas en el proceso, son residuos no especiales, que pueden ser destinados a deposición final en depósitos controlados (vertederos).

El proceso de despolimerización de CSR y RIL propuesto conduce a la obtención de combustibles líquidos, como gasolina y gasóleo (gasolina R y diesel R). En función de las condiciones de operación, i.e. temperatura de entrada en el reactor de despolimerización catalítica (14), distribución de temperatura en la columna de destilación (15), presión de operación, o el tipo de catalizador empleado (HDLs), el proceso se puede desplazar hacia la obtención de una fracción mayoritaria de uno de los dos tipos de combustibles. Estos dos tipos de productos son fácilmente separables en la misma columna de destilación (15), en caso de usar una columna de destilación fraccional, o en un proceso posterior de destilación. Debido al uso de la gama propuesta de catalizadores de despolimerización catalítica a base de HDLs o HDLs modificados, los productos de reacción obtenidos cumplen las normativas en vigor que establecen las especificaciones de los combustibles de automoción, que se detallan a continuación:

Tabla 1 - Especificaciones de las gasolinas [53]

Características	Unidad de medida	Límite mínimo	Límite máximo
Densidad a 15 °C	kg/m ³	720	775

ES 2 557 527 A1

Características	Unidad de medida	Límite mínimo	Límite máximo
Índice de octano research (RON)		95,0	-
Índice de octano motor (MON)		85,0	-
Presión de vapor (DVPE)	kPa		
verano		45	60
invierno		50	80
Destilación			
evaporado a 70 °C verano	%v/v	20	54
evaporado a 70 °C invierno	%v/v	22	56
evaporado a 100 °C	%v/v	46	74
evaporado a 150 °C	%v/v	75	-
punto final	°C	-	210
residuo	%v/v	-	2
VLI (10VP+7E70)		-	1.160
Análisis de hidrocarburos			
olefinas	%v/v	-	18,0
aromáticos	%v/v	-	35,0
benceno	%v/v	-	1,0
Contenido de oxígeno	%m/m	-	3,7
Oxigenados	%v/v		
metanol		-	3
etanol		-	10
alcohol isopropílico		-	12
alcohol tert-butílico		-	15
alcohol iso-butílico		-	15
éteres que contengan 5 átomos o mas de carbono por molécula		-	22
otros compuestos oxigenados		-	15
Contenido de azufre	mg/kg	-	10
Contenido de plomo	g/l	-	0,005
Corrosión lámina de cobre (3 horas a 50 °C)	escala	-	Clase 1
Estabilidad a la oxidación	minutos	360	-
Contenido de gomas actuales (lavadas)	mg/100 ml	-	5
Aspecto		Claro y brillante	

Tabla 2 - Especificaciones del gasóleo de automoción (clase A), uso agrícola y marítimo (clase B) y de calefacción (clase C) [53]

Características	Unidad de medida	Gasóleo Clase A	Gasóleo Clase B	Gasóleo Clase C
Número de cetano, mín		51,0	49,0	
Índice de cetano, mín		46,0	46,0	
Densidad a 15 °C, máx/mín	kg/m ³	845/820	880/820	900/-
Hidrocarburos policíclicos aromáticos, máx	%m/m	8		
Contenido en azufre, máx	mg/kg	10	1000 ¹	1000
Destilación	°C			
65% recogido, mín		250	250	250
80% recogido, máx				390
85% recogido, máx		350	350	
95% recogido, máx		360	370	Anotar
Viscosidad cinemática a 40 °C, mín/máx	mm ² /s	2,00/4,50	2,0/4,50	-/7,00
Punto de inflamación, mín	°C	>55	60	60
Punto de obstrucción de filtro frío invierno, máx	°C	-10-	-10	-6
verano, máx		0	0	-6
Punto de enturbiamiento invierno, máx	°C			4
verano, máx				4
Residuo carbonoso (sobre 10 %v/v residuo de destilación), máx	%m/m	0,30	0,30	0,35
Lubricidad, diámetro huella corregido (wsd 1.4) a 60 °C, máx	µm	460		
Contenido en agua, máx	mg/kg	200	200	
Contenido en agua y sedimentos, máx	%v/v			0,1
Contaminación total (partículas sólidas), máx	mg/kg	24	24	
Contenido de cenizas, máx	%m/m	0,01	0,01	
Corrosión lámina de cobre (3 h. a 50 °C), máx	escala	Clase 1	Clase 1	Clase 2

Características	Unidad de medida	Gasóleo Clase A	Gasóleo Clase B	Gasóleo Clase C
Estabilidad a la oxidación, máx	g/m ³ horas	25 mín 20	25	
Color, máx		2	rojo	azul
Contenido en FAME, máx	%v/v	7		
Transparencia y brillo		Cumple	Cumple	

¹Según RD 1361/2011 de 7 de Octubre, el contenido máximo autorizado de azufre de los gasóleos para máquinas móviles no de carretera (incluidos los buques de navegación interior), tractores agrícolas y forestales y embarcaciones de recreo será de 10 mg/kg, pudiéndose producir entregas a usuarios finales con un contenido en azufre de hasta 20 mg/kg, como consecuencia de la contaminación en la cadena de suministro.

El proceso que constituye el objeto de la presente invención, y presentado como un método de tratamiento de mezclas de residuos industriales líquidos y residuos orgánicos sólidos triturados como conjunto, formado por fracciones de papel y cartón, diversos materiales plásticos, gomas, neumáticos usados, aceites minerales y fueloil usados, aceites vegetales y grasas animales, residuos agrícolas y ganaderos, textiles, en varias proporciones, para su reducción y conversión a gasolina y diesel (gasolina R y diesel R), puede ser implementado directo sin cambios adicionales para el tratamiento de diferentes materias primas procedentes o no de residuos. Asimismo, como alimentación en el proceso se pueden usar mezclas de una serie de materias primas incluyendo pero no limitándose a aceites minerales usados, aceites vegetales, plásticos de diferentes tipos (termoplásticos y termoestables), neumáticos fuera de uso, fueloil, etc., en diferentes proporciones.

El rendimiento de transformación de la materia prima en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) depende del tipo de material alimentado en el proceso, así como de sus características, la composición y el tipo de catalizador empleado. A continuación se ejemplifican los rendimientos obtenidos a partir de diferentes materias primas, para unas condiciones de operación de 360-400 °C en el reactor y 300-320 °C en la cabeza de la columna de destilación con reflujo, para cual todo el destilado se recoge a la cabeza de la columna, se condensa y se separa posteriormente o en la misma columna en diferentes productos (gases no condensables, gasolina R, diesel R, fracción acuosa).

En el caso de procesar aceite mineral usado, dependiendo del contenido de agua del mismo, el rendimiento de transformación en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) está

comprendido entre 80 y 90%. Además se tiene que contar con la obtención de una fracción de gases no condensables (metano, etano, etileno, propano, propileno, butano y butenos) con alto poder calorífico, representando aproximadamente 5-10% con respecto a la cantidad de combustible obtenido.

5

En el caso de procesar plástico clasificado, como por ejemplo polietileno, el rendimiento de transformación en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) está comprendido entre 70 y 80%. En este caso, la fracción de gases no condensables con alto poder calorífico puede representar entre 10 y 15% con respecto a la cantidad del combustible obtenido.

10

En el caso de procesar una mezcla de diferentes fracciones, como es el combustible sólido recuperado, obtenido de residuo sólido urbano y residuo industrial sólido mediante el proceso de clasificación, separación y trituración y enriquecido con un cierto porcentaje de plástico, el rendimiento de transformación en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) puede variar entre 40 y 70%, en función del porcentaje de plástico utilizado para enriquecer el combustible sólido recuperado, como también del contenido de humedad y la composición del combustible sólido recuperado. En este caso, el porcentaje de gases no condensables obtenidos puede variar entre 20 y 80% con respecto a la cantidad de combustible líquido obtenido.

20

En el caso de usar como materia prima una mezcla de diferentes fracciones, como es el combustible sólido recuperado, obtenido de residuo sólido urbano y residuo industrial sólido mediante el proceso de clasificación, separación y trituración sin enriquecerlo con plástico, pero el rendimiento de transformación en gasolina y/o diesel (gasolina R y diesel R) puede variar entre 30 y 40%, dependiendo del contenido de humedad, como también de la composición del combustible sólido recuperado. En este caso, el porcentaje de gases no condensables obtenido puede variar entre 90 y 110% con respecto a la cantidad de combustible líquido obtenido.

30

EJEMPLOS

A continuación se ejemplifican dos casos prácticos de diferentes mezclas de residuos que se procesan a diferentes condiciones de operación, llevando a la obtención de una fracción mayoritaria de gasolina R en un caso, y una fracción mayoritaria de diesel R en el otro.

35

- i. Asimismo, por una parte, una mezcla que contiene las siguientes fracciones procedentes de residuos: 60% plásticos de varios tipos, 10% textil, 15% neumáticos usados, 10% papel/cartón, 5% madera, alimentada al proceso junto con una fracción de aceite mineral usado puede llevar a la obtención de una fracción mayoritaria de gasolina R que cumple con las especificaciones de las normativas en vigor. Para esto se necesitan las siguientes condiciones de operación: temperatura de entrada en el reactor de despolimerización catalítica de aproximadamente 400 °C, temperatura en la cabeza de la columna inferior a 180 °C.
- ii. Por otra parte, procesando una mezcla que contiene las siguientes fracciones procedentes de residuos: 30% plásticos de varios tipos, 30% textil, 5% neumáticos usados, 15% papel/cartón, 20% madera, alimentada en el proceso junto con una fracción de aceite vegetal y alimentada en el reactor de despolimerización catalítica a 360 °C, con la temperatura en la cabeza de la columna de destilación inferior a 300 °C, puede llevar a la obtención de una fracción mayoritaria de diesel R que cumple con las especificaciones de las normativas en vigor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de Noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas directivas.
2. Walendziewski, J., Steininger, M., 2001. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catal. Today* 65, 323-330.
3. Walendziewski, J., 2002. Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel* 81, 473-481.
4. Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., 2004. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polym. Degrad. Stabil.* 86, 357-366.
5. Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., Kalló, D., 2004. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 72, 235-242.
6. Walendziewski, J., 2005. Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Process. Technol.* 86, 1265-1278.
7. Cheng, H.F., Zhang, Y.G., Meng, A.H., Li, Q.H., 2007. Municipal solid waste fueled power generation in China: a case study of waste-to-energy in Changchun city. *Environ. Sci. & Technol.* 41 (21), 7509-7515.
8. Demirbas, A., 2009. Fuel properties of pyrolysis oil from biomass. *Energ. Source. Part A* 31, 412-419.

9. Miskolczi, N., Bartha, L., Angyal, A., 2009. Pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC)-containing mixed plastic wastes for recovery of hydrocarbons. *Energ. Fuel* 23, 2743-2749.
10. Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., Valkai, I., 2009. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Process. Technol.* 90, 1032-1040.
- 5 11. Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., Tungler, A., Nagy, L., Vida, L., Nagy, G., 2010. Production of steam cracking feedstocks by mild cracking of plastic wastes. *Fuel Process. Technol.* 91, 1717-1724.
- 10 12. Gulab, H., Jan, M.R., Shah, J., Manos, G., 2010. Plastic catalytic pyrolysis to fuel as tertiary polymer recycling method: Effect of process conditions. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 45, 908-915.
13. Jae, J., Tompsett, G.A., Lin, Y.C., Carlson, T.R., Shen, J., Zhang, T., Yang, B., Wyman, C.E., Conner, W.C., Huber, G.W., 2010. Depolymerization of lignocellulosic biomass to fuel precursors: maximizing carbon efficiency by combining hydrolysis with pyrolysis. *Energy Environ. Sci.* 3, 358-365.
- 15 14. Mullen, C.A., Boateng, A.A., 2010. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Process. Technol.* 91, 1446-1458.
- 15 15. Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K., 2010. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products - A world prospective. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14, 233-248.
- 20 16. Bartek, R., Brady, M., Stamires, D., 2012. Biomass pretreatment for fast pyrolysis to liquids. Patente US2012/0047794.
17. Bartek, R., Brady, M., Stamires, D., 2011. Catalytic hydrolysis of organophilic biomass. Patente US2011/0099888.
- 25 18. O'Connor, P., Stamires, D., 2010. Catalytic pyrolysis of fine particulate biomass and method for reducing the particle size of solid biomass particles. Patente US2010/0209965.
19. O'Connor, P., Stamires, D., Daamen, S., 2007. Process for the conversion of biomass to liquid fuels and specialty chemicals. Patente WO2007/128800.
20. Wilkomirsky Fuica, I., 2010. Equipment and a method for generating biofuel based on rapid pyrolysis of biomass. Patente WO2010/124406.
- 30 21. O'Connor, P., 2008. Liquid fuel from aquatic biomass. Patente WO2009/000838.
22. Tsurutani, K., Hayashi, H., Sakai, T., Kondo, M., Nakajima, H., 2010. Method for producing liquefied fuel oil using biomass as feedstock. Patente US2010/0192457.
23. Koch, M.B., Brandvold, T.A., 2012. Methods for producing phase stable, reduced acid biomass-derived pyrolysis oils. Patente US2012/0023809.
- 35

24. Kuester, J.L., 1987. Proceso de producción de carburantes hidrocarbonatos líquidos a partir de biomasa. Patente ES2031067.
25. Yanik, S., O'Conner, P., Bartek, R., 2012. Co-processing solid biomass in a conventional petroleum refining process unit. Patente US2012/0022307.
- 5 26. Yanik, S., O'Conner, P., Bartek, R., 2010. Modular biomass treatment unit. Patente US2010/0281759.
27. Bartek, R., Yanik, S., 2011. Process for the conversion of solid particulated biomass materials. Patente US2011/0094147.
28. Delledonne, D., Bianchi, D., Buzzoni, R., 2011. Catalysts and process for the
10 liquefaction of lignings. Patente WO2011/038911.
29. Yanik, S., Bartek, R., O'Connor, P., Stamires, D., Brady, M., 2010. Biomass conversion process. Patente US2010/0105970.
30. O'Connor, P., Yanik, S., 2010. Producing fuel and speciality chemicals from biomass containing triglycerides and cellulose. Patente WO2010/002886.
- 15 31. Huang, C., Gujar, A., Rodgers, M., 2012. Methods of producing liquid hydrocarbon fuels from solid plastic wastes. Patente US2012/310023.
32. Bogacka, I., 2005. Aparato para la pirólisis de residuos plásticos calentado indirectamente. Patente ES2344637.
33. Makino, H., Moriya, T., Saito, Y., Kanazawa, M., 2000. Apparatus for converting
20 waste plastic into oil. Patente US6066263.
34. Miura, Y., Ogino, E., Suzuki, H., Okada, Y., 1998. Apparatus for liquefying waste plastics. Patente EP0878531.
35. McNamara, D., Murray, M., 2011. Conversion of waste plastics material to fuel. Patente WO2011/077419.
- 25 36. Ma, M.D., 2011. Decomposition of waste plastics. Patente WO2011/034989.
37. Matsubara, W., Makihara, H., Kobayashi, K., Iijima, M., 2002. Apparatus for converting a plastic waste into oil. Patente US2002/0006367.
38. Matsubara, W., Makihara, H., Kobayashi, K., Iijima, M., 2003. Method for converting a plastic waste into oil in a stainless steel reactor. Patente US6504068.
- 30 39. Cheng, M.C., 2003. Method for decomposing plastic waste to produce fuel materials and equipment for the method. Patente US2003/0050519.
40. Yoshimura, T., 2007. Oil reconversion device for waste plastics. Patente US2007/0187224.
41. Stankevitch, V., 2003. Process for the conversion of waste plastics to produce
35 hydrocarbon oils. Patente US2003/0047437.

42. Corma Canos, A., Cardona Navarrete, S.C., Gaona Miguelez, J.A., 2002. Proceso para el craqueo catalítico de residuos plásticos. Patente ES2168033.
43. Miller, S.J., 2009. System and method for producing transportation fuels from waste plastic and biomass. Patente WO2009/075938.
- 5 44. Zhou, D., Xing, L., 1998. Process of producing gasoline, diesel and carbon black with waste rubbers and/or waste plastics. Patente US5744668.
45. Holighaus, R., Niemann, K., Rupp, M., 1996. Procedimiento para procesar plásticos viejos o de desecho. Patente ES2104375.
46. Ershag, B.S., 2001. Procedimiento de recuperación de carbono y de combinaciones de hidrocarburos a partir de polímeros, de preferencia en forma de neumáticos usados, por pirólisis en un reactor de pirólisis. Patente ES2220108.
- 10 47. Arrison, N., Cochrane, P.J., 2005. Waste oil, waste plastic, and waste tire recycling. Patente US2005/0279965.
48. Rivera Montañes, C., 1996. Procedimiento para el tratamiento de residuos sólidos urbanos e instalación para llevar a cabo dicho procedimiento. Patente ES2086264.
- 15 49. Konstanski, W., 2002. Procedimiento y dispositivo para el tratamiento de los residuos sólidos urbanos. Patente ES2172459.
50. Spanovic, M., 1999. Procedimiento y planta de preparación y tratamiento de residuos comunales e industriales para dar productos utilizables. Patente ES2257868.
- 20 51. Srinivasan, K., Sankaranarayanan, S., Antonyraj, C.A., 2012. Improved process for the preparation of fatty acid alkyl esters (biodiesel) from triglyceride oils using eco-friendly solid base catalysts. Patente WO2012/111023.
52. Wypych, F., 2009. Processo de Obtenção de ésteres de ácidos graxos por catálise heterogênea empregando hidróxidos duplos lamelares. Patente BR2007/02235.
- 25 53. Real Decreto 1088/2010 de 3 de Septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de Enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo. BOE núm. 215, de 4 de Septiembre de 2010.
54. EN 228:2013. Combustibles para automoción. Gasolina sin plomo. Requisitos y métodos de ensayo.
- 30 55. EN 590:2009. Combustibles para automoción. Combustibles para motor diesel (gasóleo). Requisitos y métodos de ensayo.
56. Pinnavaia, T.J., Chibwe, M., Constantino, V.R.L., Yun, S.K., 1995. Organic-Chemical Conversions catalyzed by intercalated layered double hydroxides (LDHs). Appl. Clay Sci. 10 (1-2), 117-129.
- 35

57. Rives, V., Ulibarri, M.A., 1999. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordin. Chem. Rev.* 181, 61-120.
58. Sels, B.F., De Vos, D.E., Jacobs, P.A., 2001. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catal. Rev.* 43 (4), 443-488.
- 5 59. Chimentao, R.J., Abello, S., Medina, F., Llorca, J., Sueiras, J.E., Cesteros, Y., Salagre, P., 2007. Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions. *J. Catal.* 252 (2), 249-257.
60. Othman, M.R., Helwani, Z., Martunus, Fernando, W.J.N., 2009. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas absorbents: a
10 review. *Appl. Organomet. Chem.* 23 (9), 335-346.
61. Alvarez, M.G, Chimentao, R.J., Figueras, F., Medina, F., 2012. Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol. *Appl. Clay Sci.* 58, 16-24.
62. Espinal, R., Taboada, E., Molins, R., Chimentao, R.J., Medina, F., Llorca, J., 2012.
15 Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability. *Appl. Catal. B-Environ.* 127, 59-67.
63. Pham, T.V., Katikaneni, S.P., Beltramini, J.N., Adebajo, M.O., Da Costa, J.C.D, Lu, G.Q., 2012. Catalytic structure for auto thermal steam reforming ATR of hydrocarbons. Patente WO2012/142006.
- 20 64. Morgan, T., Morton, S.A., Crocker, M., Grubb, D., Santillan-Jimenez, E., 2010. Application of layered double hydroxides to the production of renewable diesel. Abstracts of Papers, 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, USA, March 21-25, IEC-115.
65. EN 15359:2012. Combustibles sólidos recuperados. Especificaciones y clases.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la obtención de gasolina R y/o diesel R que comprende el tratamiento en una sola etapa y en continuo de combustible sólido recuperado (CSR) empleando un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares (HDL) que contienen Mg, Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr y Cu en forma de oxihidroxi o como especies fluoradas.
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el combustible sólido recuperado se mezcla con residuos industriales líquidos.
3. Proceso, según la reivindicación 2, en el que dichos residuos industriales son aceites minerales usados, fueloil usado, aceites vegetales o grasas animales.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en que el combustible sólido recuperado no contiene residuos inorgánicos.
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el combustible sólido recuperado comprende por lo menos un residuo entre papel y cartón; materiales plásticos; materiales textiles; gomas y neumáticos; fibras; residuos agrícolas y ganaderos; en el que dichos residuos deben estar triturados en fracciones inferiores a 30 mm, que no se procesan de manera individual, sino que se tratan como mezclas compactas de diferentes proporciones de cada tipo de residuo.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el combustible sólido recuperado comprende papel y cartón hasta un 40% en peso.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el combustible sólido recuperado comprende materiales plásticos entre un 30 y un 100% en peso.
8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el combustible sólido recuperado comprende residuos agrícolas y ganaderos hasta un 20% en peso.
9. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el combustible sólido recuperado comprende materiales textiles entre un 10 y un 60% en peso.

10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el combustible sólido recuperado comprende gomas y neumáticos hasta un 50% en peso.
11. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador basado en hidróxidos dobles laminares (HDL) comprende uno o más agentes dopantes, que se selecciona entre óxidos de sodio, potasio, calcio, bario, cesio y lantano.
12. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.
- 10 13. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones de reacción son a una temperatura entre 300 y 400 °C y una presión igual o inferior a la presión atmosférica.
- 15 14. Sistema continuo para la obtención de gasolina R y/o diesel R a partir de combustible sólido recuperado (CSR) que comprende los siguientes elementos:
- una unidad de alimentación (2),
 - una válvula de alimentación (3),
 - un depósito de mezclado (4),

20 - un agitador mecánico (5),

 - un depósito de secado (8),
 - un condensador (9),
 - un horno (13),
 - reactor de despolimerización catalítica (14),

25 - una columna de destilación (15),

 - un condensador (16),
 - un separador sólido-líquido (20),
 - una o más bombas de vacío (22),
 - una cámara de combustión de un generador de electricidad (23),

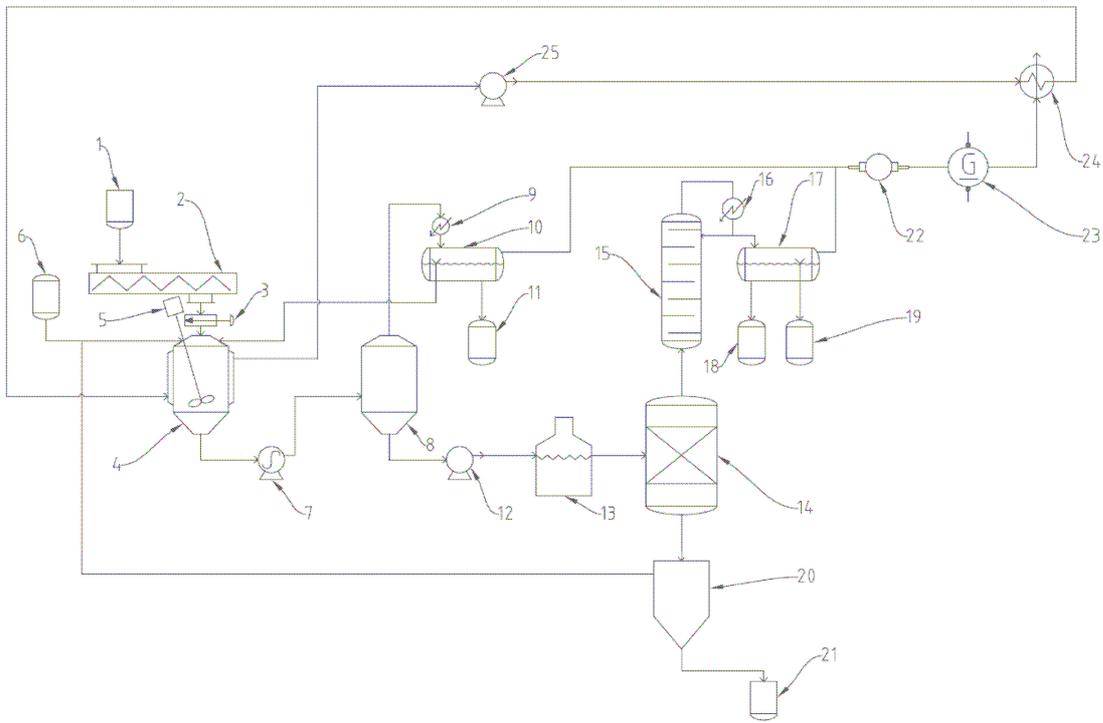
30 - un intercambiador de calor (24).
15. Sistema continuo para la obtención de gasolina R y/o diesel R, según la reivindicación 14, que comprende además los siguientes elementos:
- un silo de almacenamiento de CSR (1),

35 - un depósito de residuos industriales líquidos (6),

 - una bomba de sólidos (7),

- un decantador (10),
- un depósito colector (11),
- una bomba de alimentación (12),
- un decantador (17),
- 5 - depósitos colectores (18), (19) y (21),
- una bomba (25).

Figura 1





- ②① N.º solicitud: 201431126
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.07.2014
 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	US 2011138681 A1 (RAMIREZ CORREDORES MARIA MAGDALENA et al.) 16.06.2011, párrafos [0016-0022].	1,4,13
X	US 2014107381 A1 (BECKHAM GREGG T et al.) 17.04.2014, párrafos [0035],[0039-0041].	1,4,13
A	US 2010105970 A1 (YANIK STEVE et al.) 29.04.2010, párrafos [0008],[0032],[0034],[0051-0052].	1-15

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
16.11.2015

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C10G1/00 (2006.01)

C08J11/18 (2006.01)

C10G1/10 (2006.01)

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

C10G, C08J

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: 16.11.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2, 3, 5-12, 14-15	SI
	Reivindicaciones 1, 4, 13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2, 3, 5-12, 14-15	SI
	Reivindicaciones 1, 4, 13	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	US 2011138681 A1 (RAMIREZ CORREDORES MARIA MAGDALENA et al.)	16.06.2011
D02	US 2014107381 A1 (BECKHAM GREGG T et al.)	17.04.2014

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

El objeto de la invención es un proceso para la obtención de gasolina y/o diésel a partir de un combustible sólido recuperado utilizando un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares. También es objeto de la invención el sistema para llevar a cabo dicho procedimiento.

El documento D01 divulga un proceso de obtención de gasolina a partir de biomasa (residuo de papel, residuos forestales o agrícolas, etc.) donde la biomasa se pone en contacto con un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares. (Ver párrafos [0016-0022]).

El documento D02 divulga un procedimiento para despolimerizar lignina contenida en residuos forestales, agrícolas o de papel, utilizando como catalizador hidróxidos dobles laminares, los productos de la despolimerización son fraccionados y purificados obteniéndose así hidrocarburos. (Ver párrafos [0035], [0039-0041]).

A la luz de lo divulgado en los documentos D01 o D02 tomados por separado, se considera que el contenido de la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1, 4, y 13 carece de novedad según lo establecido en el Artículo 6.1 de la Ley de Patentes.

Ninguno de los documentos D01-D02 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un proceso para la obtención de hidrocarburos a partir de un combustible sólido recuperado utilizando un catalizador basado en hidróxidos dobles laminares donde la materia prima se mezcle con residuos industriales líquidos, así como que el combustible sólido recuperados sea una mezcla de papel/cartón, plásticos, residuos agrícolas/ganaderos, materiales textiles, gomas/neumáticos y/o fibras, permitiendo el tratamiento de todos los residuos juntos en un mismo proceso para su conversión en gasolina/diésel.

En consecuencia, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 2, 3, 5-12, 14-15 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.