

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 846**

51 Int. Cl.:

B01J 3/00 (2006.01)
C10G 1/10 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)
C10G 1/06 (2006.01)
C10G 1/08 (2006.01)
B01J 19/20 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2017 PCT/AU2017/000278**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18107204**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2017 E 17881334 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2023 EP 3555231**

54 Título: **Método para la producción de biocombustible mediante la conversión de un material polimérico fundido mezclado con agua supercrítica**

30 Prioridad:

14.12.2016 AU 2016905177

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2023

73 Titular/es:

**MURA TECHNOLOGY LIMITED (100.0%)
Level 4 Ldn:W 3 Noble Street
London EC2V 7EE, GB**

72 Inventor/es:

**HUMPHREYS, LEONARD JAMES y
ROWLANDS, WILLIAM, NEIL**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 955 846 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de biocombustible mediante la conversión de un material polimérico fundido mezclado con agua supercrítica

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la energía renovable. Más específicamente, la presente invención se refiere a la producción de biocombustible de un material polimérico sintético.

10 Antecedentes de la invención

15 A medida que escasean los yacimientos de crudo ligero y las limitaciones de carbono cuestionan la conveniencia de la extracción continua de combustibles fósiles, muchos esfuerzos se han centrado en fuentes alternativas tales como la generación de biocombustibles (por ejemplo, petróleo) de materias primas naturales (por ejemplo, material vegetal) y materiales de desechos (por ejemplo, desechos de alcantarillado, municipales, etc.).

20 El material de desecho plástico es poco biodegradable y representa un problema ambiental creciente. La mayoría de los desechos plásticos todavía se usan en vertederos, lo que significa que una cantidad significativa de materia prima procesada y energía se pierde o no se utiliza. Los métodos capaces de convertir los desechos plásticos en biocombustibles u otros productos valiosos, por tanto, ofrecerían una solución al problema de la acumulación de desechos plásticos, así como también una alternativa a la utilización de combustibles fósiles.

25 De hecho, muchos tipos de desechos poliméricos no son adecuados para el reciclaje. Por lo tanto, las opciones de eliminación son la incineración o el vertido. Ambas actividades están prohibidas o desaconsejadas en muchas jurisdicciones, la incineración debido a las emisiones peligrosas, por ejemplo, las dioxinas asociadas con pequeñas cantidades de cloro de, por ejemplo, del contenido de cloruro de polivinilo (PVC) de los desechos poliméricos, y el vertido dado es insostenible y contaminante. Otra opción es el reciclado termoquímico (por ejemplo, pirólisis o pirólisis catalítica para la producción de combustibles o productos químicos mediante el craqueo térmico o catalítico de los polímeros). Estos procesos sufren los problemas de que las emisiones pueden ser peligrosas, como la incineración y los procesos, especialmente los procesos catalíticos, son sensibles a cenizas, metales, celulosa (papel), rellenos inorgánicos y aditivos como impurezas en la alimentación de polímero. La transferencia de calor a las masas de polímeros también es problemática, lo que provoca bloqueos en la planta. Como consecuencia de estos problemas varias plantas de pirólisis de desechos plásticos que han intentado operar comercialmente han cerrado.

35 Existe la necesidad de métodos y/o dispositivos mejorados capaces de convertir materiales poliméricos (por ejemplo, plásticos) en biocombustible.

40 El documento US 2016/114307 A1 refiere la conversión hidrotermal/termoquímica de materias primas orgánicas lignocelulósicas y/o fosilizadas en biocombustibles y/o productos químicos.

45 El documento US 6504068 B1 describe un método para convertir un desecho plástico en petróleo mediante la descomposición del desecho plástico mediante el uso de una reacción que usa agua en una región supercrítica o casi supercrítica como medio de reacción. En este método, la reacción se lleva a cabo mediante el uso de un reactor continuo tubular.

Resumen

50 La presente invención aborda uno o más problemas existentes en el estado de la técnica al proporcionar medios mejorados para convertir materiales poliméricos en biocombustibles y/u otros productos químicos.

55 Los medios por los que la presente invención aborda una o más de las deficiencias en el estado de la técnica mencionadas anteriormente incluyen, sin limitación, una o más de las siguientes características. Los materiales poliméricos tales como desechos plásticos pueden prepararse fácilmente por medios conocidos en la técnica para su extrusión mediante un extrusor adecuado. La salida del extrusor puede combinarse luego con un solvente acuoso calentado/presurizado para proporcionar una mezcla de material polimérico/agua con una alta concentración del material polimérico en comparación con una mezcla de reacción equivalente formada sin extruir el material polimérico. La fase acuosa puede proporcionar una transferencia de calor eficiente al polímero fundido en virtud de su alta difusividad, y/o la presencia del agua puede suprimir la formación de carbón. Los halógenos (por ejemplo, cloro) presentes en la mezcla de reacción pueden transferirse en gran medida a la fase acuosa como haluros inorgánicos, de esta manera reduce los problemas relacionados con la formación de dioxinas. Las impurezas a base de celulosa, tales como el papel, pueden gasificarse en gran medida o convertirse en componentes del petróleo. Los componentes similares a cenizas y los rellenos inorgánicos pueden transportarse en gran medida a través del proceso y pueden separarse de los productos por medios conocidos en la técnica (por ejemplo, destilación fraccionada). El diseño de la interfaz extrusor-reactor y/o la interfaz de mezcla para la dilución con solvente acuoso supercrítico o sobrecalentado (por ejemplo, agua) puede, por ejemplo, ser al menos en parte responsable de proporcionar ventajas sobre los

métodos del estado de la técnica.

La presente invención como se describió en la reivindicación 1, refiere a un método para la producción de un biopetróleo, el método comprende:

- 5
- extruir material polimérico sintético en un extrusor para de esta manera formar una corriente fundida que comprende el material polimérico, en donde la corriente fundida sale del extrusor a una temperatura de entre 200 °C y 300 °C y una presión de entre 100 bar y 350 bar,
 - 10 - proporcionar una corriente de solvente acuoso que está separada de la corriente fundida, poner en contacto la corriente fundida con la corriente de solvente acuoso para formar una mezcla de reacción,
 - tratar la mezcla de reacción en un recipiente del reactor a una temperatura de reacción y una presión de reacción durante un período de tiempo adecuado para la conversión de todo o una porción del material polimérico presente en la mezcla de reacción en un producto que comprende el biopetróleo, y
 - 15 - despresurizar y enfriar el producto, en donde la corriente de solvente acuoso es supercrítica antes de dicho contacto, donde la mezcla de reacción antes de dicho tratamiento comprende al menos 60 % en peso del material polimérico, la temperatura de reacción es o varía entre 400 °C y 600 °C, y la presión de reacción es o varía entre 100 bar y 300 bar.

Breve descripción de las figuras

20 Las modalidades preferidas de la presente invención se describirán ahora, por medio de un solo ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas en donde:

25 La Figura 1 proporciona un esquema ilustrativo de un método de acuerdo con las modalidades de la presente invención.

La Figura 2 proporciona un esquema ilustrativo adicional de un método de acuerdo con las modalidades de la presente invención.

30 La Figura 3 proporciona un ejemplo no limitante de un aparato reactor (parte a) y una serie de tres de tales reactores (parte b) usados en la presente invención.

cada reactor que incluye una válvula de purga en la base que conduce a un recipiente de drenaje.

35 La Figura 4 proporciona representaciones pictóricas de un colector de inyección de solvente acuoso supercrítico ilustrativo de acuerdo con las modalidades de la presente invención. 1: barril de inyección de agua supercrítica, con toberas soldadas para aceptar espigas de inyección, 2: cubo de acoplamiento de soldadura a tope, 3: racor para soldar, perforado, 4: espiga de inyección de agua supercrítica, 5: racor, codo, 6: inserto de interruptor de canalización, 7: racor, T, 8: tubería de suministro de agua supercrítica.

La Figura 5 muestra un diagrama de flujo del proceso representativo de un proceso de destilación inmediata de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

40 La Figura 6 muestra un diagrama de flujo del proceso representativo de un proceso de destilación inmediata con dos etapas de condensador de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

La Figura 7 muestra un diagrama de flujo del proceso representativo de un proceso de destilación inmediata con una columna de fraccionamiento de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

45 La Figura 8 muestra un diagrama de flujo del proceso representativo de un proceso de destilación inmediata con una columna de fraccionamiento que presenta destilación al vacío de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

La Figura 9 muestra un esquema ilustrativo de un método de acuerdo con las modalidades de la presente invención.

La Figura 10 muestra un diagrama de flujo del proceso representativo del sistema de reactor hidrotermal Cat-HTR de acuerdo con una modalidad de la invención.

50 La Figura 11 muestra las curvas de ebullición de destilación simulada (SIMDIS) mediante cromatografía de gases para el producto de petróleo de las corridas 1 y 2 del Ejemplo 1.1.

La Figura 12 muestra las curvas de ebullición de una destilación simulada (SIMDIS) por cromatografía de gases para el producto del petróleo del Ejemplo 1.1.1.

La Figura 13 muestra una vista externa de una serie de reactores calentadores (HRA) visto desde la cámara impelente y el extremo del quemador.

55 La Figura 14 muestra cromatogramas de iones totales mediante Espectrometría de Masas por Cromatografía de Gases (GCMS) de tres fracciones de producto de petróleo separadas mediante destilación fraccionada en el Ejemplo 1.2.1.

La Figura 15 muestra un análisis del cromatograma de iones totales mediante GCMS de una fracción en el intervalo de ebullición del diésel separada mediante destilación fraccionada con puntos de ebullición y números de cetano estimados (Ejemplo 1.2.1).

60 La Figura 16 muestra una curva de punto de ebullición mediante destilación de acuerdo con la norma ASTM D1160 para el producto de petróleo del Ejemplo 1.2.1.

La Figura 17 muestra cromatogramas de iones totales mediante GCMS de tres fracciones de producto de petróleo separadas mediante destilación fraccionada en el Ejemplo 1.2.2.

65 La Figura 18 muestra un análisis del cromatograma de iones totales mediante GCMS de una fracción en el intervalo de ebullición del diésel separada mediante destilación fraccionada con puntos de ebullición y números de cetano

estimados (Ejemplo 1.2.2).

La Figura 19 muestra una curva de punto de ebullición mediante destilación de acuerdo con la norma ASTM D1160 para el producto de petróleo del Ejemplo 1.2.2.

La Figura 20 es un diseño que ilustra un arreglo de acoplamiento representativo entre un extrusor y un reactor hidrotermal para su uso en la invención.

La Figura 21 es un cromatógrafo que muestra el cromatograma de recuento total de iones (eje y) mediante GCMS de la región de ebullición del destilado medio del producto de petróleo ceroso. Los picos con tiempos de retención de 13,17 minutos y 13,23 minutos (eje x) son 1-hexadeceno y hexadecano respectivamente, verificados frente a espectros de masas y tiempos de retención de patrones externos.

Definiciones

Como se usa en la presente solicitud, la forma singular "un", "una" y "el/la" incluye las referencias al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, el término "un catalizador" también incluye una pluralidad de catalizadores.

Como se usa en la presente memoria, el término "que comprende" significa "que incluye." Las variaciones de la palabra "que comprende", tales como "comprenden" y "comprende", tienen significados correspondientemente variables. Por tanto, por ejemplo, un solvente acuoso que "comprende" agua puede consistir exclusivamente en agua o puede incluir uno o más componentes adicionales (por ejemplo, alcohol).

Como se usa en la presente memoria, se entenderá que los términos "material polimérico" y "materiales poliméricos" abarcan prepolímeros, homopolímeros (por ejemplo, preparados de una sola especie de monómero), copolímeros (por ejemplo, preparados de al menos dos especies de monómero), terpolímeros, polímeros de injerto, plástico, material elastomérico, materiales de caucho y sus mezclas. En algunas modalidades, los materiales poliméricos se fabrican sintéticamente.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "flujo continuo" se refiere a un proceso en donde una lechada que comprende una materia prima (por ejemplo, uno o más de: un solvente acuoso, un sustrato sólido, un aditivo catalizador y/o un aditivo de petróleo) se somete a:

- (a) calentamiento y presurización a una temperatura y presión objetivo,
 - (b) tratamiento a la temperatura y presión objetivo durante un período de tiempo definido (un "tiempo de retención"), y
 - (c) refrigeración y despresurización;
- durante el cual la lechada se mantiene en una corriente de movimiento continuo a lo largo de (o parcialmente la longitud) una superficie dada del recipiente del reactor. Se debe entender que las condiciones de "flujo continuo", como se contemplan en la presente memoria están definidas por un punto de inicio de calentamiento y presurización (es decir, (a) anterior) y por un punto final de enfriamiento y despresurización (es decir, (c) anterior). Las condiciones de flujo continuo, como se contemplan en la presente memoria, no implican una limitación particular con respecto a la velocidad de flujo de la lechada siempre y cuando se mantenga en una corriente de movimiento continuo.

Como se usa en la presente memoria, el término "biocombustible" se refiere a un material que contiene energía derivado del procesamiento de materia orgánica. Los ejemplos no limitantes de biocombustibles incluyen productos derivados del petróleo (es decir, biopetróleos), productos de carbón (lo contrario conocidos como productos equivalentes de inyección de carbón pulverizado mejorado (PCI), productos gaseosos, biodiésel, y alcoholes (por ejemplo, etanol y butanol).

Tal como se usa en la presente memoria, se entenderá que el término "biopetróleo" abarca los productos derivados del petróleo derivados del procesamiento de material orgánico fosilizado (por ejemplo, carbones tales como el lignito), material orgánico no fosilizado (por ejemplo, materia lignocelulósica, material polimérico, que incluye plástico), o sus mezclas.

Como se usa en la presente memoria, "plástico al final de su vida útil" o "desecho plástico" se entenderá como material plástico que contiene al menos alguna proporción de contaminantes no plásticos tal como, por ejemplo, al menos: 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, de material no plástico. Los ejemplos no limitantes de tales contaminantes incluyen suciedad, papel y madera.

Como se usa en la presente memoria, una sustancia "supercrítica" (por ejemplo, un solvente supercrítico) se refiere a una sustancia que existe a una temperatura y una presión que están por encima del punto crítico de la sustancia.

Como se usa en la presente memoria, una sustancia "subcrítica" (por ejemplo, un solvente subcrítico) se refiere a una sustancia a una temperatura y/o presión más abajo del punto crítico de la sustancia. En consecuencia, una sustancia puede ser "subcrítica" a una temperatura más abajo de su punto crítico y una presión por encima de su punto crítico, a una temperatura por encima de su punto crítico y una presión más abajo de su punto crítico, o a una temperatura y

presión más abajo de su punto crítico.

Como se usa en la presente memoria, un "sustrato sólido" es un componente que es sólido o sustancialmente sólido a una temperatura y presión de reacción usada de acuerdo con los métodos de la presente invención. El sustrato sólido puede ser capaz de secuestrar contaminantes y/u otra materia orgánica y/o inorgánica que se desolubiliza de la mezcla de reacción. Adicional o alternativamente, el sustrato sólido puede ser capaz de alterar las características de flujo de la mezcla de reacción o la mezcla de productos en un recipiente del reactor. Los sustratos sólidos abarcan tanto materiales carbonáceos como no carbonáceos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen carbones, carbón antracítico, metaantracita, antracita semiantracita, carbón bituminoso, carbón subbituminoso, lignito (es decir, carbón pardo), carbón de coque, alquitrán de hulla, derivados del alquitrán de hulla, carbón vegetal, coque, coque de alta temperatura, coque de fundición, coque de baja y media temperatura, coque de brea, coque de petróleo, coque de horno de coque, menudo de coque, coque de gas, coque de lignito, semicoque, carbón vegetal, carbón de pirólisis, carbón hidrotermal, negro de carbón, partículas finas de grafito, carbono amorfo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fibras de carbono cultivadas al vapor, cenizas volantes, un mineral, carbonato de calcio, calcita, un silicato, sílice, cuarzo, un óxido, un óxido metálico, un sal metálica insoluble o sustancialmente insoluble, mineral de hierro, un mineral arcilloso, talco, yeso, carbonatos de calcio, carbonatos de magnesio, carbonatos de calcio y magnesio, calcita, piedra caliza, dolomita, hidróxidos de calcio, hidróxidos de magnesio, óxidos de calcio, óxidos de magnesio, hidrogenocarbonatos de calcio, hidrogenocarbonatos de magnesio, caolinita, bentonita, illita, zeolitas, fosfato de calcio, hidroxiapatita, filosilicatos, y cualquiera de sus combinaciones.

Como se usa en la presente memoria, el término "solvente acuoso" se refiere a un solvente que comprende al menos uno por ciento de agua en base al peso total del solvente. Por lo tanto, un "solvente acuoso" puede comprender entre uno por ciento de agua y cien por ciento de agua en base al peso total del solvente. También se entenderá que un "solvente acuoso" incluye dentro de su alcance "alcohol acuoso", "etanol acuoso", y "metanol acuoso".

Como se usa en la presente memoria, se entenderá que el término "catalizador intrínseco" es un catalizador que está presente de forma innata en uno o más componentes de una mezcla de reacción procesada de acuerdo con los métodos de la presente invención, las paredes del recipiente de un aparato reactor en el cual se realizan los métodos, y/o, un catalizador que se forma en el lugar durante la ejecución de los métodos.

Como se usa en la presente memoria, un "catalizador complementario" es un catalizador incluido en una corriente de materia prima, vapor de solvente y/o mezcla de reacción que es complementario a los compuestos catalíticos que presentan intrínsecamente otros componentes de la mezcla de reacción (es decir, complementarios a los "catalizadores intrínsecos"), que se añaden por separado a la mezcla de reacción como un componente discreto/independiente.

Como se usa en la presente memoria, los términos "reactor", "aparato reactor" y se usan indistintamente y tienen el mismo significado. Cada término abarca cualquier aparato adecuado para realizar los métodos de la presente invención, que incluye, por ejemplo, reactores de flujo continuo y reactores discontinuos.

Como se usa en la presente memoria, un sustrato "sustancialmente sólido" se refiere a un sustrato que es predominantemente sólido a una temperatura y/o presión de reacción especificada en la que al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, preferentemente al menos 95 % y con mayor preferencia al menos 98% del sustrato está en forma sólida.

Como se usa en la presente memoria, una sustancia "sustancialmente insoluble" es una que es predominantemente insoluble a una temperatura y/o presión de reacción especificada en la que al menos 90 %, preferentemente al menos 95 %, y con mayor preferencia al menos 98 % del sustrato no se solubiliza.

Como se usa en la presente memoria, un sustrato sólido "inerte" o "químicamente inerte" es uno que no reacciona químicamente con otros componentes en una mezcla de reacción ni cataliza reacciones entre componentes en una mezcla de reacción, a una temperatura y presión de reacción especificadas o en un intervalo de las temperaturas y presiones de reacción.

Como se usa en la presente memoria, un sustrato sólido "o sustancialmente químicamente inerte" que no reacciona químicamente en un grado significativo con otros componentes en una mezcla de reacción ni cataliza reacciones entre componentes en una mezcla de reacción, a una temperatura y presión de reacción especificadas o a un intervalo de temperaturas y presiones de reacción. Se entenderá que un sustrato sólido "sustancialmente inerte" o "sustancialmente inerte químicamente" reacciona con cualquier otro componente en una mezcla de reacción dada, o cataliza una reacción entre cualquier componente dado en una mezcla de reacción, en menos de 5 %, menos de 4 %, menos de 3 %, menos de 2 %, o menos de 1 % de eventos de interacción con los componentes.

Se entenderá que el uso del término "aproximadamente" en la presente memoria en referencia a un valor numérico indicado (por ejemplo, una temperatura o presión) incluye el valor numérico indicado y los valores numéricos dentro de más o menos el diez por ciento del valor indicado.

Cualquier descripción de documentos del estado de la técnica en la presente memoria, o declaraciones en la presente memoria derivadas o en base a dichos documentos, no es una admisión de que los documentos o declaraciones derivadas son parte del conocimiento general común de la técnica relevante.

- 5 Por propósito de la descripción, todos los documentos a los que se hace referencia en la presente memoria se incorporan por referencia en su totalidad a menos que se indique lo contrario.

Descripción detallada de la invención

- 10 Los polímeros plásticos pueden despolimerizarse en agua supercrítica (SCW) mediante la producción de gas calorífico, petróleo y residuos cerosos. Dichos experimentos se han llevado a cabo en autoclaves discontinuas a pequeña escala o en reactores de flujo continuo donde la concentración de polímero era baja en comparación con la concentración de agua.

- 15 Sin embargo, los procesos existentes se sujetan a un número de problemas que deben abordarse para que el procesamiento hidrotérmico de polímeros sea comercialmente viable.

- 20 En primer lugar, ha resultado significativamente difícil preparar y procesar lechadas acuosas de materia prima con un contenido suficiente de material polimérico. Si la concentración de polímero no es alta, el proceso puede no ser económico dado, por ejemplo, puede consumirse demasiada energía para calentar el agua en la lechada a la temperatura de reacción. Las temperaturas y presiones de reacción durante el procesamiento hidrotérmico de materiales poliméricos pueden típicamente encontrarse por encima del punto supercrítico del agua (374 °C y 218 atmósferas/221 bar). Los polímeros tienen una capacidad calorífica sustancialmente menor que el agua. Adicionalmente, cuanto menor sea la concentración de polímero que se alimenta a un reactor, mayor debe ser para
- 25 la producción de una cantidad dada de producto de biocombustible, y mayores serán los gastos de capital y operativos asociados con la construcción y el funcionamiento del reactor. Además, si hay más agua presente en el reactor, puede transferirse más carbono de la materia prima a la fase acuosa, desde donde puede ser difícil recuperarlo, y pueden aumentar los costos asociados con el tratamiento y la eliminación del agua efluente.

- 30 Por lo tanto, son convenientes medios para la preparación de una mayor concentración de material polimérico en lechadas acuosas (por ejemplo, agua, por ejemplo, 30 % de polímero y 70 % de agua o 50 % de polímero y 50 % de agua en peso) y su introducción en dispositivos adecuados, tal como un reactor de flujo continuo.

- 35 En segundo lugar, el calentamiento de una mezcla de polímero y agua a la temperatura de reacción deseada puede instigar bloqueos, incrustaciones y/o formación de carbón en un reactor y, por tanto, también es conveniente cualquier medio capaz de aliviar o evitar estos sucesos.

- 40 En tercer lugar, en comparación con los reactores de flujo continuo, los reactores discontinuos de la misma capacidad pueden usar mucho más acero para contener las presiones generadas en los sistemas hidrotermales, y/o pueden ser difíciles de suministrar energía térmica, y/o pueden requerir mecanismos de agitación elaborados. En consecuencia, son convenientes métodos y reactores capaces de convertir eficientemente materiales poliméricos en biocombustible a alta temperatura y presión bajo condiciones de flujo continuo.

- 45 Las bombas de lechada de alta presión son un medio posible de suministrar una lechada acuosa que comprende material polimérico a una zona de reacción hidrotérmica continua. Sin embargo, con el fin de bombear lechadas de alta concentración, las bombas deben alimentarse con una lechada previamente preparada de concentración y viscosidad adecuadas. La preparación y almacenamiento de tales lechadas es problemática para muchos materiales poliméricos, especialmente desechos plásticos. Primero, los desechos plásticos deben prepararse para proporcionar una forma de partículas que pueda suspenderse en el agua. La mayoría de los polímeros de interés comercial para su procesamiento en biocombustibles y productos químicos son menos densos que el agua e hidrófobos. En consecuencia, las lechadas acuosas preparadas de ellos tienden a ser inestables y los polímeros tienden a separarse y flotar en el agua. La consecuencia de esto es que la lechada así formada para transferir de un tanque de alimentación a una bomba de lechada de alta presión tiene una concentración baja/subóptima del material polimérico.

- 55 También es difícil la preparación de una distribución de tamaño de partícula adecuada para los polímeros en la lechada, especialmente de muchos tipos de desechos plásticos de interés comercial. Por ejemplo, las bolsas de plástico suelen estar fabricadas de polietileno de baja densidad (LDPE) y la forma en que pueden obtenerse en las instalaciones de clasificación puede contener láminas delgadas de LDPE de, por ejemplo, 30 cm x 30 cm de tamaño o mayor. El LDPE es un material suave y maleable con bajo punto de fusión y ablandamiento y no puede triturarse mecánicamente hasta obtener tamaños de partículas pequeños (por ejemplo, menos de 1 mm) adecuados para formar lechadas acuosas que se someterán a bombeo a alta presión.
- 60

- 65 La presente invención como se define en la reivindicación 1 proporciona una solución a uno o más problemas en la técnica al proporcionar un medio mediante la producción de lechadas acuosas que comprenden una mayor concentración de material polimérico (por ejemplo, plásticos). Las lechadas producidas pueden calentarse y/o presurizarse durante su preparación y/o pueden ser adecuadas para su introducción en reactores de flujo continuo

para facilitar la conversión del material polimérico en biocombustible (por ejemplo, biopetróleo).

Los métodos y dispositivos de acuerdo con la presente invención implican un extrusor para preparar y suministrar una materia prima en lechada que comprende material polimérico (por ejemplo, plásticos) a alta presión y temperatura. La materia prima de la lechada puede alimentarse a un reactor (por ejemplo, un reactor hidrotérmico, un reactor hidrotérmico de flujo continuo) donde el material polimérico puede convertirse en productos de biocombustible, típicamente de menor peso molecular promedio que el material polimérico antes de la conversión.

La Figura 1 proporciona una visión general no limitativa de un método de acuerdo con las modalidades de la presente invención.

El material polimérico, cuyos ejemplos no limitantes incluyen plástico, prepolímeros, homopolímeros (por ejemplo, preparados de una sola especie de monómero), copolímeros (por ejemplo, preparados de al menos dos especies de monómero), terpolímeros, polímeros de injerto, plástico, material elastomérico, materiales de caucho, material polimérico sintético, y sus mezclas pueden prepararse de manera que estén en una forma adecuada para la extrusión por cualquier medio conocido en la técnica (por ejemplo, peletización, granulación, escamación, pulverización) y se introducen en un extrusor adecuado (por ejemplo, en el barril de un extrusor a través de una tolva). El material polimérico puede mezclarse opcionalmente con un solvente acuoso y/o con un solvente no acuoso, y/o con petróleo, antes, durante y/o después de la entrada del material polimérico en el extrusor. Al entrar en el barril del extrusor, el material polimérico puede fundirse mediante la energía mecánica generada por los husillos giratorios del extrusor y/o por calentadores y/o por otros medios adecuados en asociación con el barril. Pueden mantenerse mayores niveles de presión en el barril durante el proceso de extrusión. El material polimérico puede extruirse a temperaturas, por ejemplo, por encima de 200 °C y/o a presiones, por ejemplo, por encima de 180 bar (177,65 atm).

La corriente de material polimérico extrudido se pone en contacto con una corriente separada de solvente acuoso calentado/presurizado de agua supercrítica para formar una lechada acuosa que comprende el material polimérico (la mezcla de reacción). La mezcla de reacción comprende al menos 60 % en peso de material polimérico extrudido ("producto extrudido").

Opcionalmente, el contacto de la corriente separada del solvente acuoso calentado/presurizado (4) y el material polimérico extrudido puede provocar un cambio de fase en el componente acuoso del solvente de supercrítico a subcrítico.

Opcionalmente, el material polimérico extrudido puede ponerse en contacto con otro u otros solventes (por ejemplo, una fracción de nafta reciclada de un producto de biocombustible generado previamente del método) antes, durante o después de poner en contacto el material polimérico extrudido con el solvente acuoso calentado/presurizado.

Opcionalmente, la mezcla de reacción puede calentarse y/o presurizarse adicionalmente a las condiciones de reacción deseadas antes y/o después de la entrada en el reactor.

Opcionalmente, uno o más catalizadores de una fuente externa (es decir, que excluyen los catalizadores que son componentes del material polimérico, solventes, y/o paredes del recipiente del reactor) pueden mezclarse con el material polimérico. Los catalizadores pueden mezclarse con el material polimérico antes de entrar en contacto con la corriente separada de solvente acuoso calentado/presurizado, después de entrar en contacto con la corriente separada de solvente acuoso calentado/presurizado, después de entrar en contacto con la corriente separada de solvente acuoso calentado/presurizado y antes del calentamiento y/o presurización adicionales opcionales hasta las condiciones de reacción deseadas, después de entrar en contacto con la corriente separada del solvente acuoso calentado/presurizado y después del calentamiento y/o presurización adicionales hasta las condiciones de reacción deseadas, después de que la lechada acuosa haya alcanzado la temperatura y presión de reacción. Sin limitación y a manera de ejemplo, los catalizadores pueden ser catalizadores básicos (por ejemplo, hidróxido de sodio para aumentar el pH de la mezcla de reacción y/o fomentar la precipitación de cloro como cloruro de sodio, potencialmente en una forma sólida). Los catalizadores pueden ponerse en contacto con la mezcla de reacción en forma homogénea (por ejemplo, como una solución acuosa de hidróxido de sodio inyectada a presión por medio de una bomba dosificadora, y/o en forma heterogénea; como un sólido en polvo o peletizado mezclado con el material polimérico, o como un lecho fijo de catalizador sólido).

El reactor puede, por ejemplo, ser un reactor discontinuo o un reactor de flujo continuo. Tras la entrada en el reactor, la mezcla de reacción se mantiene a temperaturas entre 400 °C y 600 °C y a presiones entre 100 bar y 300 bar durante un tiempo de residencia suficiente para permitir el craqueo del material polimérico en productos biocombustibles que comprenden compuestos de peso molecular reducido en comparación con el material polimérico antes del tratamiento (por ejemplo, menos de 0,01 %, 0,05 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % o 90 % del peso molecular del material polimérico antes del tratamiento).

La corriente de producto que sale del reactor se enfría antes y/o durante/después de la despresurización, y la energía térmica puede recuperarse opcionalmente (por ejemplo, para su reuso en el método). La mezcla de reacción puede despresurizarse mediante medios convencionales, por ejemplo, dentro de 1 bar de presión atmosférica, o 20 bar de

presión.

Pueden separarse los productos gaseosos, acuosos, de petróleo y/o ceras en la corriente de producto.

- 5 Opcionalmente, pueden separarse la fracción o fracciones de petróleo y/o productos de cera de la corriente de producto (por ejemplo, mediante destilación fraccionada).

10 Opcionalmente, pueden reciclarse la fracción o fracciones de petróleo de menor peso molecular (por ejemplo, la fracción de nafta) de la corriente de producto en el método, por ejemplo, como un solvente para reducir la viscosidad de la corriente de material polimérico.

15 Opcionalmente, pueden reciclarse la fracción o fracciones de petróleo de mayor peso molecular (por ejemplo, ceras con puntos de ebullición por encima de 450 °C AEBP) de la corriente de producto en el método, por ejemplo, para que puedan craquearse aún más en compuestos de menor peso molecular.

Opcionalmente, las fracciones de gas y/o petróleo de bajo peso molecular de la corriente de producto (por ejemplo, nafta) pueden quemarse para proporcionar calor para procesar más material polimérico a través del método.

20 La Figura 2 proporciona una visión general no limitativa de un extrusor usado en la presente invención.

25 El extrusor ilustrativo comprende un barril que comprende un puerto situado en una porción intermedia del barril. El experto en la técnica reconocerá fácilmente que el barril puede construirse con múltiples puertos. Con el fin de mejorar el flujo de gas y/o vapor fuera del barril (por ejemplo, para gestionar con seguridad su extracción), el puerto puede mantenerse bajo presión reducida, por ejemplo, mediante el uso de una bomba de vacío. Los ejemplos no limitantes de gases y/o vapores que pueden escaparse desde el puerto de esta manera incluyen cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, cloro, amoníaco, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En algunas modalidades, el vapor de cloruro de hidrógeno y/o ácido clorhídrico resultante de la descomposición térmica del material polimérico que contiene cloro puede eliminarse a través del puerto.

30 La temperatura del material de alimentación en el barril del extrusor que precede al puerto puede ser suficiente para provocar la descomposición del material de alimentación para la producción de las especies de gas o vapor deseadas (por ejemplo, cloruro de hidrógeno). Por medio de un ejemplo no limitante, la temperatura del material de alimentación en el barril del extrusor que precede al puerto puede ser mayor que 200 °C, mayor que 250 °C, mayor que 300 °C, mayor que 325 °C, mayor que 350 °C, mayor que 375 °C, o mayor que 400 °C.

35 La Figura 3 proporciona un ejemplo no limitante de un aparato reactor (parte a) y una serie de tres de tales reactores (parte b) usados en la presente invención.

40 Cada reactor incluye una válvula de purga para la eliminación de sólidos inconvenientes. Los ejemplos no limitantes de material sólido que pueden acumularse y eliminarse incluyen: grapas metálicas, material de relleno plástico, pedazos de gravilla/arena/otra contaminación inorgánica de la alimentación, y haluros metálicos precipitados y otras sales inorgánicas que tienen baja solubilidad en una solución supercrítica dentro de los reactores.

45 El sistema de eliminación de sólidos puede instalarse en más de un recipiente del reactor si así se desea (Figura 3). Puede usarse un recipiente de drenaje y un contenedor de salto comunes para más de un reactor, en cuyo caso puede diseñarse la eliminación de sólidos de múltiples recipientes del reactor para que ocurra de forma secuencial con el fin de minimizar el régimen de flujo instantáneo en el recipiente de drenaje y la carga de aguas abajo en los sistemas de tratamiento de gases. El recipiente de drenaje puede purgarse con gas inerte.

50 La eliminación del material sólido puede iniciarse, por ejemplo, mediante la abertura de las válvulas de control automáticas en la base del reactor en una pequeña medida, durante un intervalo de tiempo limitado, lo que permite el paso de partículas sólidas más pequeñas/finas sin una liberación excesiva del contenido del recipiente del reactor. Este enfoque puede evitar una disminución significativa de la presión del reactor que podría dificultar el control del proceso (por ejemplo, una caída de presión en el reactor por encima de la presión supercrítica del agua hasta más abajo de la presión supercrítica del agua). El material agotado puede transferirse al recipiente de drenaje, que luego puede aislarse del reactor o reactores y vaciarse en el contenedor. Los sólidos que se acumulan en la parte inferior del recipiente del reactor pueden eliminarse periódicamente del proceso durante la operación, por tanto, evita la necesidad de una parada de mantenimiento.

60 En algunas modalidades de la presente invención, la base puede incluirse en la corriente del material polimérico fundido/producto extrudido, la corriente de solvente acuoso y/o la mezcla de reacción. No existe una restricción particular sobre el tipo o forma de base que puede usarse o el punto o puntos del proceso en que puede introducirse. Por medio de un ejemplo no limitante, la base puede introducirse, por ejemplo, como una coalimentación sólida al extrusor con el material polimérico y/o como una forma líquida en cualquier punto después de la etapa de extrusión (por ejemplo, corriente fundida/extrudida, a la corriente de solvente acuoso, y/o directamente a la mezcla de reacción). En una versión continua o semicontinua del proceso de la invención, puede añadirse al menos algo de base antes de

65

la etapa final del reactor.

Los ejemplos no limitantes de bases adecuadas para este propósito son carbonatos, hidróxidos, hidrogenocarbonatos, óxidos metálicos de los Grupo I y Grupo II y sus materiales que contienen cantidades significativas, por ejemplo, licor negro, licor blanco, licor verde, lodo rojo, piedra caliza, calcita.

La adición de la base puede aumentar el pH de la mezcla de reacción, y/o secuestrar halógenos (por ejemplo, F, Cl, Br, I) presentes en el material de alimentación en forma de cloruros metálicos. Esto, a su vez, puede proporcionar un medio para generar haluros metálicos en la mezcla de reacción cuando el agua presente está por encima de la temperatura y presión supercríticas del agua. La solubilidad de los haluros metálicos en agua bajo estas condiciones es generalmente muy baja, y en concentraciones por encima de su límite de solubilidad, pueden precipitar como sólidos insolubles. Estos sólidos pueden recolectarse, por ejemplo, en cajas de purga en la parte inferior de los tubos verticales del reactor (ver, por ejemplo, las cajas de purga que se muestran en la Figura 3), y se descargan periódicamente en operaciones continuas mediante operaciones de purga. Por este medio, los haluros que normalmente podrían ser corrosivos para los metales de los que está fabricado el aparato reactor cuando están en solución pueden eliminarse del proceso.

La Figura 4 es ilustrativa de las modalidades de la invención en las que se usa un arreglo de colector que comprende múltiples conglomerados de múltiples puntos de inyección para poner en contacto el solvente acuoso supercrítico (por ejemplo, agua o mezclas de agua y otro u otros solventes) con el material polimérico extrudido. Estas y otras modalidades similares de la presente invención pueden facilitar una mezcla más completa del solvente acuoso supercrítico y el material polimérico extrudido a mayores regímenes de flujo de material.

Componentes de la mezcla de reacción

(i) Material polimérico

Una mezcla de reacción para su uso de acuerdo con los métodos de la presente invención comprende material polimérico sintético.

Por ejemplo, los prepolímeros, oligómeros, homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, polímeros de injerto, plástico, plástico al final de su vida útil, desechos plásticos, material elastomérico, materiales de caucho, y mezclas que pueden incluirse en la lechada de materia prima y someterse a craqueo en el reactor.

Los materiales poliméricos pueden caracterizarse en parte por sus temperaturas de transición vítrea T_g y/o sus temperaturas de fusión T_m en el caso de polímeros semicristalinos o cristalinos. Por encima de la T_g , los polímeros exhiben generalmente características de cauchos. Más abajo se dan ejemplos no limitantes de temperaturas de transición vítrea y temperaturas de fusión en la Tabla 1.

Tabla 1: Temperaturas T_g y T_m de polímeros ilustrativos

Polímero	T_m °C	T_g °C
Polietileno (PE)	135	-68
Polipropileno (PP)	176	-8
Poliestireno (PS)	240	100
Poli(metacrilato de metilo) PMMA	200	105
Poli(cloruro de vinilo) PVC	180	82
Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF)	210	-39
Poliisopreno	28	-70
Nailon-6,6	265	50

Fuente: Williams (1971) citado en "Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach", segunda edición, Manas Chanda, CRC Press, 11 de enero de 2013.

Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos que pueden tratarse de acuerdo con los métodos de la presente invención incluyen Polietileno (PE), Polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poliéster, Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poli(ácido láctico) PLA, Poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), poliamida, Nailon, Nailon 6, Nailon 6,6, Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), Poli(alcohol vinílico de etileno) (E/VAL), Poli(formaldehído de melamina) (MF), Poli(fenol-formaldehído) (PF), Epoxis, Poli(acetal, (acetal), Poli(acrilatos (acrílico), Poli(acrilonitrilo) (PAN), Poli(amidaimida) (PAI), Poli(ariletercetona) (PAEK), Poli(butadieno) (PBD), Poli(butileno) (BP), Poli(carbonato) (PC), Poli(diciclopentadieno) (PDPC), Poli(cetona) (PK), Poli(condensado, Poli(eteretercetona) (PEEK), Poli(eterimida) (PEI), Poli(etersulfona) (PES), Poli(etilenclorinatos) (PEC), poli(imida) (PI), Poli(metilpenteno) (PMP), Poli(óxido de fenileno) (PPO), Sulfuro de polifenileno (PPS), Poli(ftalamida) (PTA), Poli(sulfona) (PSU), Poli(uretano) (PU), Poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), Poli(tetrafluoroetileno) PTFE, Poli(fluoroxialcano) PFA, Poli(siloxanos), siliconas, termoplásticos, polímeros termoendurecibles, cauchos naturales, cauchos para neumáticos,

cauchos de monómero de etileno propileno dieno EPDM, cauchos de cloropreno, acrilonitrilo butadieno (cauchos de nitrilo), cauchos de poliacrilato, cauchos acrílicos de etileno, cauchos de estireno-butadieno, cauchos de uretano de poliéster, cauchos de uretano de poliéter, cauchos de fluorosilicona, cauchos de silicona, y copolímeros, plásticos, y sus mezclas.

5 Sin limitación, el material polimérico puede comprender un bajo contenido de elementos distintos al carbono, hidrógeno y oxígeno. Por ejemplo, el material polimérico puede contener menos de aproximadamente 5 % en peso de nitrógeno, menos de aproximadamente 1 % en peso de nitrógeno, menos de aproximadamente 0,5 % en peso de nitrógeno, menos de aproximadamente 0,1 % en peso de nitrógeno, o menos de aproximadamente 0,01 % en peso de nitrógeno, como un porcentaje del peso total del material polimérico.

10 Adicional o alternativamente, el material polimérico puede comprender menos de aproximadamente 5 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 1 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 0,5 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 0,1 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 0,05 % en peso de halógenos totales, o menos de aproximadamente 0,01 % de halógenos totales, como porcentaje del peso total del material polimérico.

15 Adicional o alternativamente, el material polimérico puede comprender una relación molar de hidrógeno con respecto a carbono (H/C) tan alta. Por ejemplo, la relación molar H/C puede ser mayor que 2,15, mayor que 2,0, mayor que 1,8, mayor que 1,6, mayor que 14, mayor que 1,2, mayor que 1,0, o mayor que 0,8.

20 En algunas modalidades, el material polimérico puede estar en forma de desechos plásticos mezclados o clasificados, y en algunos casos, puede estar contaminado con impurezas orgánicas e inorgánicas. El material de desecho plástico puede requerir algún procesamiento previo antes de ser procesado de acuerdo con los métodos de la presente invención. Por ejemplo, el desecho plástico puede requerir tamizado o cribado para eliminar las partículas abrasivas.

25 Sin limitar el modo de acción, los polímeros tratados de acuerdo con los métodos de la presente invención pueden craquearse a líquidos que tienen puntos de ebullición y fusión menores o pueden actuar directa o indirectamente como fuentes de hidrógeno que luego se incorporan a los productos líquidos.

30 La mezcla de reacción tratada de acuerdo con los métodos de la presente invención comprende al menos 60 % en peso de material polimérico, preferentemente al menos 70 % en peso, 80 % en peso, 90 % en peso, 95 % en peso, o 98 % en peso de material polimérico (como porcentaje del peso total de la lechada o mezcla de reacción).

35 En algunas modalidades, la materia prima para el extrusor y/o la mezcla de reacción comprende al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, o al menos 90 % de polietileno en peso de base seca (db).

40 En algunas modalidades, la materia prima para el extrusor y/o la mezcla de reacción comprende al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, o al menos 90 % de polipropileno en peso de base seca (db).

45 En algunas modalidades, la materia prima para el extrusor y/o la mezcla de reacción comprende al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, o al menos 90 % de poliestireno en peso de base seca (db).

50 Por medio del ejemplo no limitante, los materiales poliméricos adecuados para el método de la invención pueden tener un régimen de flujo de masa fundida (MFR) de entre 0,05 gramos y 20 gramos por cada 10 minutos, o de 0,1 gramos a 10 gramos por cada 10 minutos, o 0,01 gramos a 5 gramos por cada 10 minutos medido de acuerdo con la norma ISO 1133-1-2011 Plastics - Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR).

(ii) Componente solvente acuoso

55 Una mezcla de reacción para su uso de acuerdo con los métodos de la presente invención comprende un solvente acuoso.

60 En algunas modalidades, el solvente acuoso comprende más de 5 % en peso, más de 10 % en peso, más de 20 % en peso, más de 30 % en peso, más de 40 % en peso, más de 50 % en peso, más de 60 % en peso, más de 70 % en peso, más de 80 % en peso, más de 90 % en peso, o más de 95 % en peso de agua (como una proporción del peso total de la lechada o mezcla de reacción). En algunas modalidades, el solvente acuoso comprende menos de 10 % en peso, menos de 20 % en peso, menos de 30 % en peso, menos de 40 % en peso, menos de 50 % en peso, menos de 60 % en peso, menos de 70 % en peso, menos de 80 % en peso, menos de 90 % en peso, o menos de 95 % en peso de agua (como porcentaje del peso total de la lechada o mezcla de reacción).

65 En algunas modalidades, el agua puede reciclarse del producto de la materia prima que comprende material polimérico tratado previamente mediante el método. Por ejemplo, una porción del agua presente después del tratamiento de una mezcla de reacción dada puede retirarse como una corriente lateral y reciclarse en el método (por ejemplo, como una parte o la totalidad de una corriente separada de solvente supercrítico en contacto con el material polimérico extrudido).

El solvente puede comprender o consistir en uno o más alcoholes acuosos. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol pentílico, hexanol, isohexanol, y cualquiera de sus combinaciones.

5 (iii) Catalizadores

Una mezcla de reacción para su uso de acuerdo con los métodos de la presente invención puede comprender catalizadores que pueden mejorar la formación de los productos deseados.

10 Los catalizadores pueden ser "catalizadores intrínsecos" que se derivan de otros componentes de la propia mezcla de reacción (por ejemplo, del material polimérico, solvente acuoso, cualquier otro componente de la mezcla de reacción), se generan en el lugar durante el tratamiento de la mezcla de reacción de acuerdo con los métodos de la presente invención, y/o se derivan de las paredes de un aparato reactor dentro del cual se trata la mezcla de reacción. Por ejemplo, los catalizadores pueden ser iones hidronio/hidróxido del agua en la mezcla de reacción, compuesto o compuestos en el material polimérico y/o metales de transición/nobles de las paredes del recipiente del reactor. Los polímeros de los desechos plásticos tratados de acuerdo con los métodos de la presente invención pueden tener contaminantes con actividad catalítica.

20 Adicional o alternativamente, los catalizadores pueden ser 'catalizadores complementarios' que no se derivan de otros componentes de la propia mezcla de reacción, no se generan en el lugar durante el tratamiento de la mezcla de reacción de acuerdo con los métodos de la presente invención, y no se derivan de las paredes de un aparato reactor dentro del cual se trata la mezcla de reacción. Más bien, los catalizadores complementarios se añaden por separado a la mezcla de reacción como un componente discreto/independiente y, por tanto, son adicionales a los catalizadores intrínsecos presentes en la mezcla de reacción.

25 Aunque la adición de catalizadores complementarios puede ser ventajosa en determinadas circunstancias, el experto en la técnica reconocerá que los métodos de la invención pueden realizarse sin usarlos.

30 Un catalizador complementario, como se contempla en la presente memoria, puede ser cualquier catalizador que mejore la formación de productos de biocombustibles y/u otros productos, tales como productos químicos de materias primas de materiales poliméricos, mediante el uso de los métodos de la invención, cuyos ejemplos no limitantes incluyen catalizadores básicos, catalizadores ácidos, catalizadores de hidróxido metálicos, catalizadores de hidróxidos de metales de transición, catalizadores de formiato metálico alcalino, catalizadores de formiato de metales de transición, catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metales de transición, catalizadores de sulfuro, catalizadores de metales nobles, catalizadores de cambio de agua-gas, metales soportados en materiales de carbono dopados con nitrógeno, y sus combinaciones.

40 Sin limitarse a la teoría, los catalizadores básicos complementarios pueden desempeñar un rol múltiple en el sentido de que pueden mejorar la formación de productos y también controlar el pH, lo que puede ser ventajoso para la reducción de las velocidades de corrosión en los componentes metálicos del reactor, y puede promover la precipitación de los halógenos contenidos en la materia prima como haluros metálicos que son insolubles o escasamente solubles en agua supercrítica. Tras el enfriamiento y la despresurización, los haluros metálicos pueden redisolverse en la fase acuosa. Esta acción es ventajosa dado que los halógenos, en particular el cloro, pueden eliminarse de manera efectiva de la fase gaseosa y/o de la fase de petróleo. Los cloros son inconvenientes en las fases de gas y petróleo dado, en última instancia, pueden formar dioxinas y otros contaminantes ambientales si se queman de forma incompleta en un proceso subsecuentes.

50 En algunas modalidades, pueden incluirse en la mezcla de reacción catalizadores complementarios conocidos en la técnica para promover reacciones de cambio de agua-gas (WGS) para promover la transferencia de hidrógeno del agua a los productos derivados del petróleo. Puede utilizarse cualquier catalizador WGS o catalizador de transferencia de hidrógeno conocido en la técnica. Sin limitación, los catalizadores pueden estar en forma de un sólido finamente disperso añadido a la alimentación del extrusor. Adicional o alternativamente, pueden tener forma de lecho fijo. Adicional o alternativamente, pueden ser homogéneos cuando están presentes en una corriente de reacción (por ejemplo, solvente acuoso, extrudido de material polimérico y/o mezcla de reacción) bajo condiciones subcríticas y/o condiciones supercríticas.

60 Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, la adición de catalizadores WGS y/o de transferencia de hidrógeno puede aumentar el grado de saturación de hidrocarburos en el producto. Esto puede ser conveniente ya que el número de cetano de los destilados medios en el producto puede aumentar y la proporción de n-parafinas en las fracciones de cera en el producto también puede aumentar, lo que hace que las ceras sean valiosas en virtud de su alta pureza y los intervalos de punto de fusión definido y discreto.

La Tabla 2 más abajo proporciona un resumen de varios catalizadores ilustrativos que pueden emplearse en los métodos de la invención y las reacciones correspondientes que pueden catalizar.

Tabla 2. Resumen de catalizadores y reacciones correspondientes

Tipo de reacción	Familia del catalizador	Miembro de la familia del catalizador	Ejemplos específicos	Catalizadores/corpóreos preferidos
5 10 15 20	Hidrólisis Catalizadores básicos	Agua sub/supercrítica	Ion hidróxido en agua sub/supercrítica	M = Na, K, Fe, Ca, Ba
		Pueden contribuir todas las sales metálicas alcalinas y de metales de transición, tanto cationes como aniones. Incluye todos los aniones inorgánicos comunes Cualquier base orgánica	M = cualquier metal alcalino o de metales de transición A = aniones, que incluyen: aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido alcóxido, carbonato, óxido, amoniaco, piridina, etc.	A = aluminio, fosfato, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, carbonato, sulfato, sulfuro, disulfuro (FeS ₂), óxido
25 30 35	Hidrólisis Catalizadores ácidos (más lentos)	Agua sub/supercrítica	Hidronio Ion en agua sub/supercrítica	
		Cualquier mineral líquido u ácido orgánico	HA, donde A = aniones, que incluyen: aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido alcóxido, carbonato, grupo carboxilo	Los ácidos pueden formarse de la formación en el lugar de ácidos carboxílicos, fenoles y la presencia de minerales.
40 45 50	Deshidratación (eliminación) Catalizadores ácidos (más lentos)	Agua sub/supercrítica	Hidronio Ion en agua sub/supercrítica	
		Cualquier mineral líquido u ácido orgánico	HA, donde A = aniones, formación aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido alcóxido, carbonato, grupo carboxilo	Los ácidos pueden formarse de la formación en el lugar de ácidos carboxílicos, fenoles y la presencia de minerales. zeolitas o alumino-silicato en general puede ser añadido
55 60	Transferencia Hidrogenación o en el lugar de H ₂ generación Transferencia hidrogenación catalizadores	Todo álcali e Hidróxidos metálicos y formatos	M = cualquier álcalis transición o transición metal	M = Na, K
		Todos los ácidos carboxílicos reactivos Todos de transición y nobles metales	A - hidróxido, formato Todos de transición y nobles metales	A - hidróxido, formato fórmico, acético M = Fe, Pd, Pd, Ni Ru Rh

5	Descarboxilación	En gran medida térmico	Ácido y de transición metales (nobles) fundidos han sido reportado como ayuda al proceso	Todos los metales de transición y nobles soportados en ácidos sólidos	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
10	Descarbonilación	En gran medida térmico	Como para la descarboxilación	Como para la descarboxilación	Como para la descarboxilación
15	Gasificación en el lugar	En gran medida térmico	de transición metales	soportados de transición metales sulfuros	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Fe Fe _x S _y FeS/Al ₂ O ₃ FeS/SiO ₂ FeS/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
20	Cambio Agua-Gas	Catalizadores WGS	Catalizadores estándar WGS	Según la literatura	Según la literatura
25	Directo Hidrogenación con H ₂	de transición metales	valencia cero metales Sulfuros		Fe, Pt, P, Ni con valencia cero FeS, Fe _x S _y
30	Hidrogenación-oxigenación	Combinado ácido y hidrogenación catalizador	de transición metales y solido ácido	M = transición metal A = sólido ácido	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ NiO/MoO ₃ CoO/MoO ₃ NiO/WO ₂ zeolitas cargadas con metales nobles, por ejemplo, ZSM-5, Beta, ITQ-2

La cantidad óptima de un catalizador complementario usado en los métodos de la invención puede depender de una variedad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de material polimérico bajo tratamiento, el solvente acuoso utilizado, la temperatura y presión específicas empleadas durante la reacción, el tipo de catalizador complementario y las propiedades deseadas del producto/s. Al seguir los métodos de la invención, un experto en la técnica puede determinar la cantidad óptima de un catalizador complementario a usar sin esfuerzo inventivo.

Se entenderá que no existe ninguna limitación particular con respecto al momento en que pueden aplicarse los catalizadores complementarios a una lechada de materia prima o una mezcla de reacción cuando se realizan los métodos de la presente invención. Por ejemplo, los catalizadores complementarios pueden añadirse durante la preparación de la lechada, o pueden añadirse a la lechada antes del calentamiento/presurización a la temperatura y presión de reacción objetivo. Alternativamente, los catalizadores complementarios pueden añadirse durante el calentamiento/presurización a la temperatura y presión de reacción objetivo, y/o después de alcanzar la temperatura y la presión de reacción, pueden, por tanto incluirse catalizadores complementarios en una mezcla de reacción que comprende material polimérico para el tratamiento de acuerdo con la presente invención antes del calentamiento y/o presurización de la mezcla de reacción, durante el calentamiento y/o presurizar la mezcla de reacción, y/o después de que la mezcla de reacción alcance la temperatura de reacción y/o la presión de reacción deseadas.

(iv) Componente de sustrato sólido

Una mezcla de reacción tratada de acuerdo con los métodos de la presente invención puede comprender un componente de sustrato sólido como se describió en la presente memoria.

Las características favorables del sustrato sólido pueden incluir cualquiera o más de las siguientes: permanece inerte o sustancialmente inerte a la temperatura y presión de reacción usadas; permanece inalterado o sustancialmente inalterado tras terminar el proceso; permanece como un sólido o sustancialmente sólido a las temperaturas y presiones de reacción usadas; es de dureza baja o moderada para que no induzca una abrasión sustancial o corrosión erosiva en los reactores (por ejemplo, reactores de flujo continuo); tiene un área superficial específica interna o externa alta para que pueda adsorber y/o absorber grandes cantidades de bioproductos y/u otros precipitados durante el proceso de conversión.

El sustrato sólido puede ser un material carbonáceo. Únicamente por medio de ejemplo no limitante, el sustrato sólido puede ser un material carbonáceo que comprende al menos 50 % en peso, al menos 60 % en peso, al menos 70 % en peso, al menos 80 % en peso, al menos 90 % en peso, o al menos 95 % en peso de carbono (como porcentaje del peso total del sustrato sólido).

5 Sin estar ligado a la teoría, los sustratos sólidos pueden actuar como superficies activas para adsorber los materiales que precipitan durante las reacciones y, de esta manera, reducir la tendencia a que se desarrollen diferenciales de presión en los reactores de flujo continuo. Nuevamente, sin pretender estar ligado a ninguna teoría, los sustratos sólidos pueden alterar favorablemente las características de flujo del petróleo y/o lechadas que se bombean a través de los reactores bajo condiciones de flujo continuo.

10 Los ejemplos no limitantes de materiales carbonáceos adecuados para su uso como sustrato sólido incluyen carbones (por ejemplo, carbones antracíticos tales como metaantracita, antracita y semiantracita; carbones bituminosos, carbones subbituminosos, lignito (es decir, carbón pardo), carbón de coque, alquitrán de hulla, carbón derivados del alquitrán de hulla, carbón vegetal); coques (por ejemplo, coque de alta temperatura, coque de fundición, coque de baja y media temperatura, coque de brea, coque de petróleo, coque de horno de coque, menudo de coque, coque de gas, coque de lignito, semicoque); carbón; carbón de pirólisis; carbón hidrotermal; negro de carbón; partículas finas de grafito; carbono amorfo; nanotubos de carbón; nanofibras de carbono; fibras de carbono cultivadas al vapor; y cualquiera de sus combinaciones.

15 En algunas modalidades preferidas de la presente invención, el sustrato sólido puede ser un carbón rico en carbono.

20 El sustrato sólido puede ser un material no carbonáceo. Por medio de ejemplo no limitante, el sustrato sólido puede ser un material no carbonáceo que comprende menos de 20 % en peso, menos de 10 % en peso, menos de 5 % en peso, menos de 3 % en peso, menos de 2 % en peso, o menos de 1 % en peso de carbono (como porcentaje del peso total de la lechada o del sustrato sólido), o no comprende carbono.

25 Los ejemplos no limitantes de materiales no carbonáceos adecuados para su uso como sustrato sólido incluyen cenizas (por ejemplo, cenizas volantes); minerales (por ejemplo, carbonato de calcio, calcita, silicatos, sílice, cuarzo, óxidos que incluyen mineral de hierro, minerales arcillosos, talco, yeso); una sal metálica insoluble o sustancialmente insoluble; y cualquiera de sus combinaciones.

30 Otros ejemplos no limitantes de materiales adecuados para su uso como sustrato sólido incluyen carbonatos de calcio, carbonatos de magnesio, carbonatos de calcio y magnesio, calcita, piedra caliza, dolomita, hidróxidos de calcio, hidróxidos de magnesio, óxidos de calcio, óxidos de magnesio, hidrogenocarbonatos de calcio, hidrogenocarbonatos de magnesio, caolinita, bentonita, illita, zeolitas, fosfato de calcio, hidroxiapatita, filosilicatos, y cualquiera de sus combinaciones.

35 En determinadas modalidades de la presente invención, el sustrato sólido puede constituir menos de 20 % en peso, menos de 15 % en peso, menos de 10 % en peso, menos de 5 % en peso, o menos de 2 % en peso del peso total de la lechada o mezcla de reacción.

40 En determinadas modalidades de la presente invención, el sustrato sólido puede constituir más de 0,5 % en peso, más de 1 % en peso, más de 3 % en peso, más de 5 % en peso, más de 10 % en peso, más de 1 % en peso, más de 20 % en peso, más de 25 % en peso, o más de 30 % en peso del peso total de la lechada o mezcla de reacción.

45 El tamaño de partícula óptimo y la concentración óptima del sustrato sólido pueden depender de factores tales como, por ejemplo, las propiedades reológicas deseadas de la lechada y/o la compatibilidad de la lechada con los componentes de un aparato dado dentro del cual los métodos de la invención pueden llevarse a cabo (por ejemplo, tubería del reactor). El tamaño de partícula y/o la concentración óptimos del componente de sustrato sólido en una lechada usada para los métodos de la invención pueden ser determinados fácilmente por un experto en la técnica mediante el uso de técnicas estándar. Por ejemplo, puede generarse una serie de lechadas, cada muestra de la serie que comprende un sustrato sólido específico de diferente tamaño y/o diferente concentración a los de otras muestras. Luego, cada mezcla de reacción puede tratarse de acuerdo con los métodos de la invención bajo un conjunto conservado de condiciones de reacción. Luego, el tamaño y/o la concentración óptimos del sustrato sólido pueden determinarse tras el análisis y la comparación de los productos generados a partir de cada mezcla de reacción mediante el uso de técnicas estándar en la técnica.

55 En determinadas modalidades de la invención, el tamaño de un componente de sustrato sólido en la lechada puede estar entre aproximadamente 10 micras y aproximadamente 10 000 micras. Por ejemplo, el tamaño puede ser mayor que aproximadamente 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 o 9000 micras. Alternativamente, el tamaño puede ser menor que aproximadamente 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 o 9000 micras. En algunas modalidades de la invención, las distribuciones de tamaño de partículas y las características de carga superficial de partículas del componente de sustrato sólido de la lechada pueden optimizarse con el fin de proporcionar características convenientes de la lechada cuando se mezclan, por ejemplo, para obtener una viscosidad mínima para un contenido de sólidos determinado. El tamaño de partícula óptimo y/o la carga superficial de partícula de los componentes sólidos en una lechada dada usada puede determinarse fácilmente por un experto en la técnica mediante el uso de técnicas estándar. Por ejemplo, puede generarse una serie de lechadas, cada muestra en la serie que comprende concentraciones diferentes de componentes sólidos en comparación con las otras muestras. Luego, cada lechada puede tratarse de acuerdo con los métodos de la invención bajo un conjunto conservado de condiciones de reacción. Luego, el tamaño de partícula y/o la carga superficial de

partícula óptimos del componente de sustrato sólido pueden determinarse tras el análisis y la comparación de los productos generados a partir de cada lechada mediante el uso de técnicas estándar conocidas en la técnica.

(v) Componente de petróleo

5 En algunas modalidades de la invención, la mezcla de reacción comprende un aditivo de petróleo. El aditivo de petróleo es independiente de/no se deriva de ningún otro componente de la mezcla de reacción, y se añade como un componente discreto/independiente. El aditivo de petróleo puede actuar como un solvente de petróleo durante la reacción. El aditivo de petróleo puede ser cualquier petróleo adecuado, cuyos ejemplos no limitantes incluyen petróleo parafínico, gasóleo, petróleo crudo, petróleo sintético, petróleo de carbón, biopetróleo, petróleo de esquisto bituminoso/petróleo de querógeno, petróleos aromáticos (es decir, componentes de uno o varios anillos o sus mezclas), petróleo altos, petróleo de triglicéridos, ácidos grasos, extractables con éter, extractables con hexano y cualquier mezcla de cualquiera de los componentes anteriores. El petróleo puede incorporarse a la mezcla de reacción en cualquier momento antes de que se alcance la temperatura y/o presión de reacción objetivo.

15 En algunas modalidades, el petróleo es un producto de biopetróleo reciclado del proceso. Por ejemplo, una porción del biopetróleo producido puede retirarse como una corriente lateral y reciclarse en la mezcla de reacción.

20 En algunas modalidades preferidas, el biopetróleo se recicla en combinación con un sustrato sólido, cada uno de los cuales es un componente del producto biocombustible. Por ejemplo, una porción del biopetróleo producido mezclado con un sustrato sólido puede retirarse como una corriente lateral y reciclarse en la lechada, la mezcla de reacción, o ambos.

25 No existe ninguna limitación particular con respecto a la proporción de mezcla de reacción de aditivo de petróleo tratada de acuerdo con los métodos de la presente invención. Por ejemplo, la mezcla de reacción puede comprender más de aproximadamente 2 % en peso de petróleo, más de aproximadamente 5 % en peso de petróleo, más de aproximadamente 10 % en peso de petróleo, o más de aproximadamente 20, 30, 40, 50, 60 o 70 % en peso de petróleo. Alternativamente, la lechada puede comprender menos de aproximadamente 98 % en peso de petróleo, menos de aproximadamente 95 % en peso de petróleo, menos de aproximadamente 90 % en peso de petróleo, o menos de aproximadamente 80, 70, 60, 50, 40 o 30 % en peso de petróleo.

35 En algunas modalidades preferidas, la mezcla de reacción comprende entre aproximadamente 10 % en peso y aproximadamente 30 % en peso de materia orgánica, entre aproximadamente 2 % en peso y aproximadamente 15 % en peso de sustrato sólido, y entre aproximadamente 50 % en peso y aproximadamente 90 % en peso de solvente donde el solvente es una mezcla de petróleo y fase acuosa en cualquier proporción.

40 En algunas modalidades preferidas, la mezcla de reacción comprende entre aproximadamente 40 % en peso y aproximadamente 50 % en peso de petróleo. En otras modalidades preferidas, la lechada comprende aproximadamente 45 % en peso de petróleo.

En otras modalidades preferidas, la mezcla de reacción comprende una relación de materia prima a petróleo de 0,5-1,2:1. El petróleo puede ser petróleo parafínico.

Tratamiento del material polimérico

45 (i) Pretratamiento del material polimérico

Aunque es opcional y no necesariamente requerido, antes del proceso de extrusión, el material polimérico puede ser pretratado para descomponer la estructura física y/o química. El pretratamiento del material polimérico puede comprender métodos físicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen trituración, astillado, peletización, granulación, descamación, pulverización, trituración, molienda (por ejemplo, molienda con bolas vibratorias), compresión/expansión, agitación, y/o tratamiento de pulso-campo eléctrico (PEF).

55 Adicional o alternativamente, el pretratamiento del material polimérico puede comprender métodos fisicoquímicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen pirólisis, explosión de vapor, explosión de fibra de amoníaco (AFEX), percolación de reciclaje de amoníaco (ARP), y/o explosión de dióxido de carbono. Por ejemplo, la explosión de vapor implica exponer el material polimérico a vapor de alta presión en un entorno contenido antes de que el producto resultante se descargue de forma explosiva a una presión atmosférica. El pretratamiento con explosión de vapor puede implicar adicionalmente la agitación del material polimérico.

60 Adicional o alternativamente, el pretratamiento del material polimérico puede comprender métodos químicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen ozonólisis, hidrólisis ácida (por ejemplo, hidrólisis ácida diluida mediante el uso de H₂SO₄ y/o HCl), hidrólisis alcalina (por ejemplo, hidrólisis alcalina diluida mediante el uso de hidróxidos de sodio, potasio, calcio y/o amonio) y/o tratamientos oxidativos.

65

(ii) Extrusión del material polimérico

El material polimérico tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención se somete a extrusión. La extrusión del material polimérico puede realizarse en cualquier extrusor adecuado, cuyos ejemplos no limitantes incluyen extrusores de un solo husillo, extrusores de múltiples husillos (por ejemplo, extrusores de doble husillos), extrusores de husillo entrelazado, extrusores radiales, y prensas de extrusión de tipo rodillo. Los extrusores multihusillo pueden ser contrarrotativos o corrotatorios. El extrusor puede comprender disco o discos de amasado y/u otros elementos de husillo para mezclar o dispersar la masa fundida.

Los extrusores adecuadas típicamente son de aproximadamente 1 metro a aproximadamente 50 metros de longitud, 5 metros a aproximadamente 40 metros de longitud, aproximadamente 10 metros a aproximadamente 30 metros de longitud, aproximadamente 10 metros a aproximadamente 20 metros de longitud, aproximadamente 5 metros a aproximadamente 20 metros de longitud, aproximadamente 5 metros a aproximadamente 10 metros de longitud.

La energía que necesita el extrusor para calentar el material polimérico puede proporcionarse por fricción y/o cizallamiento del material en el extrusor, y/o mediante elementos calefactores. El extrusor puede comprender una o múltiples series de zonas de calentamiento.

El material polimérico puede calentarse en el extrusor a la temperatura o temperaturas suficientes para que el material se funda. Por ejemplo, el material polimérico puede calentarse en el extrusor a más de 50 °C, a más de 75 °C, a más de 100 °C, a más de 150 °C, a más de 200 °C, a más de 250 °C, a más de 300 °C, o a más de 350 °C. En consecuencia, el material polimérico puede calentarse en el extrusor, por ejemplo, entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 350 °C, entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 300 °C, entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 200 °C, entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 150 °C, entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 300 °C, entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 200 °C, o entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 150 °C.

El tiempo de residencia de la materia prima polimérica en el extrusor puede ser, por ejemplo, aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 20 minutos, aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 6 minutos, o aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 5 minutos.

El extrusor puede estar equipado con un dispositivo alimentador adecuado (por ejemplo, una tolva) para la aplicación del material polimérico a/dentro del extrusor.

Adicional o alternativamente, el extrusor puede estar equipado con un troquel para facilitar la generación de contrapresión. Por ejemplo, el troquel puede terminar en un tubo capilar de diámetro reducido.

La corriente de material polimérico fundida sale del extrusor a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 300 °C y una presión de entre aproximadamente 100 bar y 350 bar.

(iii) Combinación de material polimérico extrudido con solvente acuoso

Después de la extrusión, el material polimérico se mezcla con un solvente acuoso que es supercrítico antes de entrar en contacto con el material polimérico extrudido. El solvente acuoso puede calentarse y/o presurizarse mediante el uso de cualquier medio adecuado.

El solvente acuoso está en un estado supercrítico antes y en el momento de entrar en contacto con el material polimérico extrudido.

En algunas modalidades, el solvente acuoso es agua o vapor.

Al entrar en contacto un solvente acuoso supercrítico con el material polimérico extrudido puede iniciar un cambio de fase supercrítico a subcrítico en el solvente acuoso (es decir, se lleva a un estado subcrítico cuando la temperatura y/o presión del solvente cae más abajo de su punto crítico). El cambio de fase puede desencadenar una gran liberación de energía que, a su vez, puede ayudar a combinar satisfactoriamente el solvente acuoso con el material polimérico extrudido.

Alternativamente, al entrar en contacto un solvente acuoso supercrítico con el material polimérico extrudido puede no iniciar un cambio de fase supercrítico a subcrítico en el solvente acuoso.

Por medio de solo un ejemplo no limitante, el solvente acuoso es supercrítico (por ejemplo, agua supercrítica), y puede estar a una temperatura de entre aproximadamente 375 °C y aproximadamente 600 °C, entre aproximadamente 375 °C y aproximadamente 550 °C, entre aproximadamente 375 °C y aproximadamente 500 °C, o entre aproximadamente 375 °C y aproximadamente 450 °C en el momento de entrar en contacto con el material polimérico extrudido.

La combinación del solvente calentado/presurizado de forma independiente con el material polimérico extrudido de acuerdo con los métodos de la presente invención proporciona un medio para generar una lechada/ mezcla de reacción que comprende una concentración más alta del material polimérico extrudido que la que podría lograrse, por

ejemplo, (i) al mezclar una cantidad equivalente del material polimérico que no ha sido sometido al proceso de extrusión antes mencionado con una cantidad equivalente del solvente acuoso calentado y/o presurizado independientemente; y/o (ii) al mezclar una cantidad equivalente del material polimérico que no ha sido sometido al proceso de extrusión antes mencionado con una cantidad equivalente del solvente acuoso, y calentar/presurizar la mezcla a los mismos niveles.

(iv) Parámetros de la reacción

Después de la mezcla del solvente acuoso calentado/presurizado independientemente con el material polimérico extrudido, la lechada/mezcla de reacción así formada puede opcionalmente calentarse y/o presurizarse adicionalmente para alcanzar una temperatura de reacción y/o niveles de presión deseados.

Luego, la mezcla de reacción puede alimentarse a un reactor (por ejemplo, un reactor hidrotérmico, un reactor hidrotérmico de flujo continuo) donde el material polimérico puede convertirse en productos de biocombustible, típicamente de menor peso molecular promedio que el material polimérico antes de la conversión.

De acuerdo con los métodos de la presente invención, la mezcla de reacción que comprende material polimérico extrudido y un solvente acuoso se trata a una temperatura objetivo (o dentro de un intervalo de temperaturas objetivo) y una presión objetivo (o dentro de un intervalo de presiones objetivo) durante un período de tiempo fijo ("tiempo de retención") para proporcionar los productos.

Las temperaturas y/o presiones óptimas de reacción para una mezcla de reacción dada varía entre 400 °C y 600 °C y entre 100 bar y 300 bar.

Se entenderá que, en determinadas modalidades, un solvente acuoso usado en los métodos de la presente invención puede calentarse y presurizarse más allá de su temperatura crítica y/o más allá de su presión crítica (es decir, más allá del "punto crítico" del solvente) durante el tratamiento en el reactor.

En una modalidad, el solvente acuoso (por ejemplo, agua) en una mezcla de reacción con material polimérico extrudido tratado mediante los métodos de la presente invención puede calentarse y presurizarse a niveles por encima de su temperatura y presión críticas (es decir, por encima del "punto crítico" del solvente acuoso).

En otras modalidades, un solvente acuoso (por ejemplo, agua o vapor sobrecalentado) en una mezcla de reacción con material polimérico extrudido tratado mediante los métodos de la presente invención puede calentarse y presurizarse a niveles más abajo de su temperatura y presión críticas (es decir, más abajo del 'punto crítico' del solvente acuoso). En consecuencia, la mezcla puede comprender un solvente acuoso "subcrítico" cuando se realizan los métodos. Por ejemplo, el solvente 'subcrítico' se calienta y/o presuriza a niveles que se acercan al 'punto crítico' del solvente (por ejemplo, entre aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C más abajo de la temperatura crítica y/o entre aproximadamente 10 bar a aproximadamente 50 bar más abajo de su presión crítica).

En aún otras modalidades, un solvente acuoso (por ejemplo, agua) en una mezcla de reacción con material polimérico extrudido tratado por los métodos de la presente invención puede calentarse y presurizarse a niveles tanto por encima como más abajo de su temperatura y presión críticas (es decir, calentar y/o presurizar tanto por encima como más abajo del 'punto crítico' del solvente en diferentes momentos). En consecuencia, el solvente acuoso de la mezcla puede oscilar entre estados 'subcríticos' y 'supercríticos' cuando se realizan los métodos.

En determinadas modalidades, el tratamiento de una mezcla de reacción que comprende material polimérico extrudido, un solvente acuoso, y opcionalmente, uno o más de: (i) catalizadores complementarios, (ii) sustrato sólido y/o (iii) petróleo, que no se derivan de la materia prima polimérica, solvente acuoso, o las paredes de un aparato reactor en el que se lleva a cabo el tratamiento, y no son productos generados en el lugar durante la preparación y/o tratamiento de la mezcla de reacción, puede llevarse a cabo a: temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 100 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 120 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 140 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 160 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 180 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 200 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 220 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 240 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 260 bar; temperaturas por encima de 400 °C y presiones por encima de 280 bar.

En determinadas modalidades, el tratamiento de una mezcla que comprende material polimérico extrudido y un solvente acuoso mediante el uso de los métodos de la invención puede realizarse a: temperaturas de entre 400 °C y 550 °C y presiones de entre 100 bar y 300 bar.

En determinadas modalidades, la temperatura puede estar entre 400 °C y 480 °C, o entre 440 °C y 480 °C; y la presión puede ser mayor que 100 bar.

En algunas modalidades, la mezcla de reacción se trata a más de aproximadamente: 400 °C, 410 °C, 420 °C, 430 °C,

440 °C, 450 °C, 460 °C, 470 °C, o 480 °C. En algunas modalidades, la mezcla de reacción se trata a una de las temperaturas mencionadas en este párrafo y a una presión mayor que aproximadamente: 180 bar, 200 bar, 220 bar, 240 bar, 260 bar, 280 bar.

- 5 En determinadas modalidades, el pH de la corriente del material polimérico fundido/producto extrudido, el solvente acuoso supercrítico y/o la mezcla de reacción puede mantenerse a un pH mayor que: 6, 7, 8, 9, 10 u 11, por ejemplo, mediante la adición de una base. Esto puede servir para minimizar las reacciones de isomerización y/o hidratación catalizadas por ácido de alquenos, especialmente de 1-alquenos, durante el proceso.

10 (v) Tiempo de retención

El período de tiempo específico durante el cual una mezcla de reacción de la presente invención que comprende material polimérico extrudido y un solvente acuoso puede tratarse a una temperatura y presión objetivo (es decir, el "tiempo de retención") para proporcionar biocombustible puede depender de varios factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de material polimérico bajo tratamiento y las proporciones relativas o tipos de componentes en la mezcla de reacción (por ejemplo, la proporción de solvente acuoso, catalizadores aditivos, sustratos sólidos y/o cualquier otro componentes adicionales, y/o el tipo de aparato en el que se realizan los métodos. Estos y otros factores pueden variarse con el fin de optimizar un método dado para maximizar el rendimiento y/o reducir el tiempo de procesamiento. Preferentemente, el tiempo de retención es suficiente para convertir todo o sustancialmente todo el petróleo pesado usado como materia prima en un producto mejorado.

En determinadas modalidades, el tiempo de retención es menor que aproximadamente 60 minutos, 45 minutos, 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos o menor que aproximadamente 5 minutos. En determinadas modalidades, el tiempo de retención es mayor que aproximadamente 60 minutos, 45 minutos, 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos o mayor que aproximadamente 5 minutos. En otras modalidades, el tiempo de retención está entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 60 minutos. En modalidades adicionales, el tiempo de retención está entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 45 minutos, entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 35 minutos, entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 35 minutos, o entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 30 minutos. En modalidades adicionales, el tiempo de retención está entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 30 minutos.

El tiempo de retención óptimo para un conjunto dado de condiciones de reacción, como se describió en la presente memoria, puede determinarse fácilmente por un experto mediante la preparación y corrida de una serie de reacciones que difieren solo en el tiempo de retención, y analizar el rendimiento y/o la calidad del producto mejorado generado.

En algunas modalidades, el tiempo de retención en el reactor, calculado al asumir el flujo del tapón de un fluido con la densidad de una mezcla idealizada de agua más petróleo derivado de material polimérico, a la temperatura de reacción, es aproximadamente 30 segundos, aproximadamente 1 minuto, aproximadamente 2 minutos, aproximadamente 5 minutos, entre 5 minutos y 10 minutos, entre 10 minutos y 20 minutos, entre 20 minutos y 30 minutos, entre 30 minutos y 40 minutos, más de 40 minutos, o menos de aproximadamente 60 minutos.

(vi) Presurización/despresurización

Una mezcla de reacción que comprende material polimérico extrudido y solvente acuoso de acuerdo con la presente invención puede presurizarse mediante el uso de medios conocidos en la técnica.

Por ejemplo, la presurización dentro de un aparato de acuerdo con la presente invención puede generarse a través del extrusor y/o bombas usadas para presurizar el solvente acuoso brío para que entre en contacto con el material polimérico extrudido.

En los sistemas de flujo continuo, la presión generalmente cambiará de la atmosférica a la presión objetivo durante el tiempo que se tarda en atravesar el extrusor y/o la bomba (es decir, casi instantánea), mientras que en un sistema discontinuo reflejará el tiempo que tarda en calentarse la mezcla.

En algunas modalidades, la mezcla de reacción puede llevarse a una temperatura y/o presión objetivo en un período de tiempo de entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 30 minutos.

En algunas modalidades, la mezcla de reacción puede llevarse a una temperatura y/o presión objetivo en un período de tiempo de menos de aproximadamente 15 minutos, menos de aproximadamente 10 minutos, menos de aproximadamente 5 minutos, o menos de aproximadamente 2 minutos.

En determinadas modalidades, la mezcla de reacción puede llevarse a una presión objetivo de manera sustancialmente instantánea y llevarse a una temperatura objetivo en menos de aproximadamente 20 minutos, menos de aproximadamente 10 minutos, o menos de aproximadamente 5 minutos. En otras modalidades, la mezcla de reacción puede llevarse a una presión objetivo de manera sustancialmente instantánea y llevarse a una temperatura objetivo en menos de aproximadamente dos minutos. En otras modalidades, la mezcla de reacción puede llevarse a

una presión objetivo de manera sustancialmente instantánea y llevarse a una temperatura objetivo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 minutos.

Adicional o alternativamente, después de terminar el período de tiempo de retención, la mezcla de productos generada puede enfriarse entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 200 °C, entre aproximadamente 160 °C y aproximadamente 200 °C, preferentemente entre aproximadamente 170 °C y aproximadamente 190 °C, y con mayor preferencia aproximadamente 180 °C, en un período de tiempo de menos de aproximadamente 10 minutos, preferentemente menos de aproximadamente 7 minutos, con mayor preferencia menos de aproximadamente 6 minutos, preferentemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6 minutos, y con mayor preferencia aproximadamente 5 minutos. Después del período de enfriamiento inicial, la temperatura puede reducirse aún más a la temperatura ambiente con despresurización simultánea por liberación rápida en un medio acuoso frío (por ejemplo, agua enfriada).

Los procesos de calentamiento/presurización y enfriamiento/despresurización pueden facilitarse al realizar los métodos de la presente invención en un sistema de flujo continuo (ver la sección más abajo titulada "Flujo continuo").

(vii) Flujo continuo

Los métodos de acuerdo con la presente invención pueden realizarse bajo condiciones de flujo continuo.

Aunque no es necesario realizar los métodos bajo condiciones de flujo continuo, hacerlo puede proporcionar una serie de efectos ventajosos. Por ejemplo, el flujo continuo puede facilitar la implementación acelerada y/o la eliminación de calor y/o presión aplicados a una lechada/mezcla de reacción. Esto puede ayudar a lograr las velocidades deseadas de transferencia de calor y masa, calentamiento/enfriamiento y/o presurización/despresurización. El flujo continuo también puede permitir que el tiempo de retención sea estrictamente controlado. Sin limitación a un modo particular de acción, se postula que la mayor velocidad de calentamiento/enfriamiento y/o presurización/despresurización facilitada por las condiciones de flujo continuo junto con la capacidad de regular estrictamente el tiempo de retención ayuda a prevenir la ocurrencia de reacciones secundarias inconvenientes (por ejemplo, polimerización) a medida que la lechada/mezcla de reacción se calienta/presuriza y/o enfría/despresuriza. También se cree que el flujo continuo mejora las reacciones responsables de la conversión de los materiales poliméricos en biocombustibles y/u otros productos en virtud de generar fuerzas de mezcla y de cizallamiento que se cree ayudan en la emulsificación.

En consecuencia, en modalidades preferidas, los métodos de la presente invención se realizan bajo condiciones de flujo continuo. Como se usa en la presente memoria, el término "flujo continuo" se refiere a un proceso en donde:

- (i) los precursores de la mezcla de reacción (por ejemplo, material polimérico que se somete a extrusión, solvente acuoso y, opcionalmente, catalizador, corrientes de petróleo y/o sustrato sólido) se mantienen en una corriente de movimiento continuo en el aparato reactor;
- (ii) las mezclas de reacción se mantienen en una corriente de movimiento continuo a través del aparato reactor; y
- (iii) la corriente o las corrientes de producto se mantienen en una corriente de movimiento continuo fuera del aparato reactor

En consecuencia, en un sistema de flujo continuo, la mezcla de reacción se mantiene en una corriente de movimiento continuo a lo largo de la longitud (o longitud parcial) de una superficie dada de un aparato reactor desde el punto de entrada al reactor hasta el punto de salida del reactor.

Las condiciones de flujo continuo, tal como se contemplan en la presente memoria, no implican una limitación particular con respecto a la velocidad de flujo de una mezcla de reacción, siempre y cuando se mantenga en una corriente de movimiento continuo.

Las condiciones de flujo continuo pueden facilitarse, por ejemplo, al realizar los métodos de la invención en un aparato reactor adecuado. Un aparato reactor adecuado comprenderá generalmente componentes de calentamiento/enfriamiento, presurización/despresurización y reacción en los que se mantiene una corriente continua de mezcla de reacción.

El uso de una velocidad de flujo adecuada (bajo condiciones de flujo continuo) puede ser ventajoso para prevenir la formación de incrustaciones a lo largo de la longitud de una superficie particular por la que se mueve la mezcla de reacción (por ejemplo, las paredes del recipiente de un aparato reactor) y/o generar un régimen de mezcla efectivo para una transferencia de calor eficiente hacia y dentro de la mezcla de reacción.

Productos

Los métodos de la presente invención pueden usarse para la producción de bioproductos de materias primas poliméricas. La naturaleza de los bioproductos puede depender de una variedad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, las materias primas de materia polimérica particulares tratadas y/o las condiciones de reacción/reactivos utilizados en los métodos.

En determinadas modalidades, los bioproductos pueden comprender uno o más biocombustibles (por ejemplo, biopetróleos, productos de carbón, productos gaseosos) y productos químicos (por ejemplo, productos químicos de plataforma, alquenos, alcanos, hidrocarburos aromáticos, estireno, etilbenceno, alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos, furánicos, furfural, hidroximetilfurfural, levoglucosan, sorbitol, cilitol, arabinitol, formaldehído, acetaldehído).

El biopetróleo puede comprender múltiples fases, que incluyen, pero no se limitan a una fase acuosa soluble en agua que puede comprender, compuestos que incluyen, pero no se limitan a, cualquiera uno o más de carbohidratos, aldehídos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, fenoles, furfurales, alquenos, alcanos, hidrocarburos aromáticos, estireno, etilbenceno, alcoholes y cetonas, resinas y ácidos resínicos, y compuestos estructuralmente relacionados con ácidos resínicos, alcanos y alquenos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, esteroides y compuestos relacionados con esteroides, oligómeros furánicos, ciclopentanonas, y ciclohexanonas, alquil- y alcoxi- ciclopentanonas, y ciclohexanonas, ciclopentenonas, alquil- y alcoxi- ciclopentenonas, compuestos aromáticos que incluyen naftalenos y alquil- y alcoxi- naftalenos sustituidos, cresoles, alquil- y alcoxi- fenoles, alquil- y alcoxi- catecoles, alquil- y alcoxi- dihidroxibencenos, alquil- y alcoxi- hidroquinonas, indenos y derivados del indeno; y una fase insoluble en agua que puede comprender compuestos que incluyen, pero no se limitan a, cualquiera uno o más de alquenos, alcanos, hidrocarburos aromáticos, estireno, etilbenceno, ceras, aldehídos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, fenoles, furfurales, alcoholes, y cetonas, resinas y ácidos resínicos, y compuestos estructuralmente relacionados con ácidos resínicos, alcanos y alquenos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, esteroides y compuestos relacionados con esteroides, oligómeros furánicos, ciclopentanonas y ciclohexanonas, alquil- y alcoxi- ciclopentanonas y ciclohexanonas, ciclopentenonas, alquil- y alcoxi- ciclopentenonas, compuestos aromáticos que incluyen naftalenos y alquil- y alcoxi- naftalenos sustituidos, cresoles, alquil- y alcoxi- fenoles, alquil- y alcoxi- catecoles, alquil- y alcoxi- dihidroxibencenos, alquil- y alcoxi- hidroquinonas, indenos y derivados del indeno.

Un bioproducto de biopetróleo producido de acuerdo con los métodos de la invención puede comprender un contenido de energía de más de aproximadamente 30 MJ/kg, con mayor preferencia más de aproximadamente 35 MJ/kg, con mayor preferencia más de aproximadamente 40 MJ/kg, aún con mayor preferencia más de aproximadamente 42 MJ/kg, 43 MJ/kg o 44 MJ/kg, y con la máxima preferencia por encima de aproximadamente 45 MJ/kg. El producto de biopetróleo puede comprender menos de aproximadamente 10 % en peso de oxígeno, preferentemente menos de 5 % en peso de oxígeno, con mayor preferencia menos de 2 % en peso de oxígeno y aún con mayor preferencia menos de 0,5 % en peso de oxígeno, y preferentemente menos de aproximadamente 0,1 % en peso de oxígeno. El producto de biopetróleo puede comprender más de aproximadamente 6 % en peso de hidrógeno, preferentemente más de aproximadamente 10 % en peso de hidrógeno, con mayor preferencia más de aproximadamente 12 % en peso de hidrógeno, y aún con mayor preferencia más de aproximadamente 13, 14 ó 15 % en peso de hidrógeno. La relación molar de hidrocarburo de un biopetróleo de la invención puede ser menos de aproximadamente 2,1 o 2,0, menos de aproximadamente 1,9, menos de aproximadamente 1,8, o menos de aproximadamente 1,6. Otros ejemplos no limitantes de productos incluyen carbón de petróleo (por ejemplo, carbón vegetal con petróleo ligados), carbón vegetal, y productos gaseosos (por ejemplo, metano, hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, etano, eteno, propeno, propano).

En algunas modalidades, el material polimérico de la mezcla de reacción puede convertirse en un biopetróleo. El biopetróleo puede comprender compuestos que incluyen, pero no se limitan a, uno o más de alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos, aldehídos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, fenoles, furfurales, alcoholes, y cetonas. El biopetróleo puede comprender compuestos que incluyen, pero no se limitan a, aldehídos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, fenoles, furfurales, alcoholes, y cetonas, resinas y ácidos resínicos, y compuestos estructuralmente relacionados con ácidos resínicos, alcanos y alquenos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, esteroides y compuestos relacionados con esteroides, oligómeros furánicos, ciclopentanonas y ciclohexanonas, alquil- y alcoxi- ciclopentanonas, y ciclohexanonas, ciclopentenonas, alquil- y alcoxi- ciclopentenonas, compuestos aromáticos que incluyen naftalenos y alquil- y alcoxi- naftalenos sustituidos, cresoles, alquil- y alcoxi- fenoles, alquil- y alcoxi- catecoles, alquil- y alcoxi- dihidroxibencenos, alquil- y alcoxi- hidroquinonas, indenos e derivados del indeno.

En algunas modalidades, el material polimérico puede romperse y/o despolimerizarse para formar monómeros del producto que se usó originalmente en la fabricación del polímero. Por ejemplo, el poliestireno puede despolimerizarse a estireno. El rendimiento de estireno puede, por ejemplo, ser 1 % en peso, 2 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso, 20 % en peso, 40 % en peso o 60 % en peso, o 80 % o 90 % en peso del producto en base al material polimérico seco (por ejemplo, poliestireno) en la alimentación.

Tras la despresurización y el enfriamiento, el biopetróleo puede separarse del agua presente en la corriente del producto y, al ser de menor densidad, flota en el agua. El gas y el vapor también pueden separarse del producto tras la despresurización y el enfriamiento. El gas puede ser calorífico y puede quemarse para proporcionar energía al proceso. La separación de las dos fases líquidas (es decir, fase petróleo y fase acuosa) puede mejorarse mediante el uso de medios adecuados (por ejemplo, una centrifuga). La fase petróleo puede someterse a un procesamiento adicional, por ejemplo, puede destilarse para proporcionar fracciones tales como nafta, destilados medios, gasóleos pesados y gasóleos de vacío, y ceras. Las ceras y los polímeros parcialmente convertidos pueden reciclarse opcionalmente como alimentación al frente del proceso para su posterior craqueo. La nafta y otras fracciones pueden añadirse opcionalmente a la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante inyección después de la extrusión del material polimérico y/o después de poner en contacto el material polimérico extrudido con un solvente acuoso

calentado/presurizado, para disminuir la viscosidad del fluido y modificar el comportamiento de fase.

5 En algunas modalidades, el producto comprende alquenos (por ejemplo, n-1-alquenos tales como 1-dodeceno). El contenido de n-1-alqueno de un producto de petróleo, cera de petróleo o cera producido de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar entre 5 %, y 10 %, entre 5 %, y 15 %, entre 5 %, y 20 %, entre 5 %, y 25 %, entre 10 %, y 20 %, entre 15 %, y 20 %, o entre 20 % y 25 %, en peso. La relación de n-alcano a n-1-alqueno en un producto de petróleo, cera de petróleo o cera producido de acuerdo con los métodos de la presente invención puede ser entre 1:1 y 4:1, entre 1,25:1 y 3:1, entre 1,5:1 y 2,5:1, entre 1,75:1 y 2:1, mayor que 2,5:1, mayor que 3:1, o mayor que 4:1.

10 Los alquenos y especialmente los n-1-alquenos pueden separarse de otros componentes del producto de petróleo, cera de petróleo o cera mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden separarse mediante destilación fraccionada, o extracción selectiva con solventes. También pueden modificarse químicamente (por ejemplo, por eterificación o hidroaminación).

15 En algunas modalidades, el producto de biopetróleo puede fraccionarse por medio de una separación inmediata o una destilación inmediata, al servir opcionalmente también como medios de despresurización y/o una etapa de recuperación de calor.

20 La Figura 5 proporciona un esquema ilustrativo en el que el fraccionamiento se logra mediante destilación inmediata. La destilación inmediata simple proporciona un medio para la separación inmediata de los componentes de cera y petróleo volátil en un solo destilado no fraccionado. El punto de ebullición superior del destilado puede modificarse mediante la alteración de la presión del recipiente de evaporación inmediata, por ejemplo, a 20 barg, 10 barg, 1 barg, o 0,2 barg. La recuperación de energía puede hacerse posible por medio de un intercambiador de calor (ver 'Condensador primario (frío)' - Figura 5). Las evaporaciones inmediatas de menor presión pueden reducir la cantidad de calor recuperable en el intercambiador de calor a medida que se transporta más energía en los componentes destilados inmediatos.

30 En algunas modalidades, el fraccionamiento puede lograrse mediante el uso de una destilación inmediata con dos etapas de condensador como se ejemplifica en la Figura 6. Dos etapas de condensación pueden permitir que el destilado inmediato se recupere en dos fracciones (por ejemplo, destilados medios (queroseno, diésel) y ceras y petróleos combustibles más pesados) en dependencia de la presión de las evaporaciones inmediatas y las temperaturas de los condensadores.

35 En algunas modalidades, el fraccionamiento puede lograrse mediante el uso de destilación inmediata con una columna de fraccionamiento como se muestra en la Figura 7. El uso de una columna de fraccionamiento puede proporcionar una separación mejorada de las fracciones del destilado inmediato en, por ejemplo, fracciones de nafta y queroseno pesados, diésel, gasóleo pesado y cera.

40 En algunas modalidades, el fraccionamiento puede lograrse mediante el uso de destilación inmediata con una columna de fraccionamiento que cuenta con asistencia de vacío, como se muestra en la Figura 8. El uso de una columna de destilación al vacío puede permitir la recuperación de fracciones de cera de alto punto de ebullición, que incluyen las fracciones de cera de alto punto de fusión, si se emplea la destilación de trayecto corto de alto vacío.

45 En algunas modalidades, la mezcla de reacción comprende polímeros plásticos y el producto comprende biopetróleo y/o cera sintética. En algunas modalidades, el producto de biopetróleo tiene una fracción de destilado medio que tiene un número de cetano muy alto, lo que hace que la fracción sea valiosa como potenciador de cetano para combustibles de menor cetano. Por ejemplo, en algunas modalidades, el producto comprende, al menos parcialmente, un biopetróleo donde el número de cetano, o el número de cetano derivado de la fracción de destilado medio o la fracción diésel, es mayor que aproximadamente 50, o mayor que aproximadamente 60, o mayor que aproximadamente 70, o mayor que aproximadamente 80, o mayor que aproximadamente 90, o mayor que aproximadamente 100.

50 En algunas modalidades, los alquenos en el producto de biopetróleo pueden separarse mediante medios químicos o físicos y/o someterse a una reacción química (por ejemplo, una reacción de adición, y/o una reacción de oxidación, y/o una reacción de hidrogenación) para hacer productos diferentes a los biocombustibles (por ejemplo, surfactantes). Esto tiene la ventaja de que la eliminación de los alquenos puede aumentar la estabilidad a la oxidación del producto de biopetróleo restante, al hacerlo mejor para su uso (por ejemplo, como combustible diésel).

55 En algunas modalidades, el material polimérico se convierte en productos de biocombustible, de menor peso molecular promedio al del material polimérico antes de la conversión.

60 En algunas modalidades, el producto comprende una cera (por ejemplo, una cera de parafina). El producto puede ser fraccionado o purificado y opcionalmente mezclado para obtener ceras con propiedades físicas y químicas específicas. El fraccionamiento y la purificación pueden lograrse por cualquier medio conocido en la técnica, que incluye, pero no se limitan a, destilación al vacío (con o sin columna de fraccionamiento), extracción con solventes (que incluye, pero no se limitan a, extracción con propano, butano, dióxido de carbono u otros solventes no polares), recristalización y/o hidrogenación.

65

ES 2 955 846 T3

En algunas modalidades, el producto comprende una cera con al menos 30 %, al menos 40 %, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 % de la cera que tiene un punto de ebullición por encima de 360 °C AEPB.

5 En algunas modalidades, el producto comprende una cera con al menos 30 %, al menos 40 %, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 % de la cera que tiene un peso molecular de entre 400 y 950 daltons.

En una modalidad, el producto comprende una cera que comprende:

- 10 A. Una o más de las siguientes características:
- más de 30 %, más de 40 %, más de 50 %, más de 60 %, más de 70 %, más de 80 % o más de 90 % en peso de contenido de n-parafina;
 - un contenido de petróleo menor que 5 %, menor que 10 %, menor que 15 %, menor que 20 % o menor que 30 % en peso;
 - 15 - un punto de fusión o punto de congelación de aproximadamente 50 °C -75 °C y/o una viscosidad de entre 3 y 10 cS a 100 °C;
 - color según la norma ASTM D1500 de menos de 2.
- B. Una o más de las siguientes características:
- más de 70 %, más de 80 %, más de 90 % en peso de contenido de n-parafina;
 - 20 - un contenido de petróleo menor que 5 %, menor que 10 %, o menor que 15 % en peso;
 - un punto de fusión o punto de congelación de entre 70 °C y 85 °C;
 - una viscosidad de entre 15 y 20 cS a 100 °C;
 - color según la norma ASTM D1500 de menos de aproximadamente 2.
- 25 C. Una o más de las siguientes características:
- más de 70 %, más de 80 %, o más de 90 % en peso de contenido de n-parafina;
 - un contenido de petróleo menor que 5 %, menor que 10 %, o menor que 15 % en peso;
 - un punto de fusión o punto de congelación de entre 70 °C y 85 °C;
 - 30 - una viscosidad de entre 15 cS y 20 cS a 100 °C;
 - color según la norma ASTM D1500 de menos de 2.
- D. Una o más de las siguientes características:
- más de 30 %, más de 40 %, más de 50 %, más de 60 %, más de 70 %, más de 80 %, o más de 90 % en peso de contenido de n-parafina;
 - 35 - un contenido de petróleo menor que 5 %, menor que 10 %, menor que 15 %, menor que 20 % o menor que 30 % en peso;
 - un punto de fusión o punto de congelación de entre 40 °C y 50 °C (por ejemplo, 45 °C).
- E. Una o más de las siguientes características:
- 40 - más de 70 %, más de 80 %, o más de 90 % en peso de contenido de n-parafina;
 - un contenido de petróleo menor que 3 %, menor que 5 %, menor que 8 %, o menor que 10 % en peso;
 - un punto de fusión o punto de congelación de entre 50 °C y 75 °C;
 - una viscosidad de entre 3 cS y 20 cS a 100 °C;
 - 45 - un color Saybolt de entre 20 y 30, o entre 25 y 28.
- F. Una o más de las siguientes características:
- más de 80 %, más de 90 %, o más de 95 % en peso de contenido de n-parafina,
 - un contenido de petróleo menor que 0,5 % o menor que 0,75 % en peso;
 - 50 - un punto de fusión o punto de congelación de entre 100 °C y 120 °C;
 - un color Saybolt mayor que 15.

Los bioproductos producidos de acuerdo con los métodos de la presente invención pueden usarse en cualquier número de aplicaciones. Por ejemplo, los biocombustibles pueden mezclarse con otros combustibles, que incluyen, por ejemplo, etanol, diésel y similares. Adicional o alternativamente, los biocombustibles pueden convertirse en productos combustibles superiores. Adicional o alternativamente, los biocombustibles pueden usarse directamente, por ejemplo, como productos derivados del petróleo y similares.

55

Tratamiento del Polietileno

60 Las siguientes modalidades proporcionan ejemplos no limitantes de cómo puede aplicarse la presente invención en el procesamiento de polietileno.

(i) Procesamiento del polietileno (PE)

65 La presente invención puede usarse para procesar materias primas que comprenden una alta proporción de polietileno (PE). Cuando se considera en el contexto de los polímeros comunes, el polietileno típicamente requiere temperaturas

elevadas para el craqueo/despolimerización. Los presentes inventores han identificado inesperadamente condiciones y/o configuraciones de planta ventajosas capaces de reducir los costos de capital de la planta y/o los gastos operativos cuando se craquean materias primas ricas en polietileno en combustibles y/o ceras y/o productos químicos. Más específicamente, las condiciones y/o configuraciones de planta descritas en la presente memoria pueden reducir los costos de material de la planta al reducir o eliminar el requisito de aceros especializados costosos y/o aumentar los rendimientos del producto. Sin estar limitado por la teoría, se plantea la hipótesis de que el flujo multifásico se produce cuando el agua supercrítica se mezcla con corrientes/producto extrudido de materiales poliméricos fundidos con alto contenido de PE, donde el flujo de masa del material polimérico y el fluido supercrítico comienzan a mezclarse, por ejemplo, 30 % de material polimérico y 70 % de solvente acuoso (por ejemplo, agua), 50 % de material polimérico y 50 % de solvente acuoso (por ejemplo, agua), o 70 % de material polimérico y 30 % de solvente acuoso (por ejemplo, agua). Por tanto, son convenientes condiciones y configuraciones de procesamiento que sirvan para minimizar la viscosidad promedio de la mezcla de polímero/solvente supercrítico a las temperaturas y velocidades de flujo operativas. Si la viscosidad promedio en el proceso se vuelve demasiado alta, la caída de presión a lo largo del proceso continuo puede aumentar. Alternativamente, si la presión aguas abajo es demasiado baja tal como, por ejemplo, más abajo de la presión crítica del agua, entonces un proceso continuo puede volverse difícil de controlar.

De acuerdo con determinadas modalidades de la presente invención, el polietileno puede procesarse bajo una o más de las siguientes condiciones no limitativas, en cualquier combinación:

- El material polimérico alimentado al extrusor puede comprender al menos 40 %, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, o al menos 90 % en peso de polietileno en base seca. El solvente acuoso supercrítico puede, por ejemplo, consistir en agua supercrítica o consistir esencialmente en agua supercrítica con niveles menores (por ejemplo, menos de 3 %, menos de 2 % o menos de 1% de contaminantes). En algunas modalidades, el solvente supercrítico puede comprender alcohol (por ejemplo, más de 1 %, más de 2 %, más de 3 %, más de 4 %, más de 5 %, más de 10 %).
- El solvente acuoso supercrítico puede constituir menos de 10 %, menos de 20 %, menos de 30 %, menos de 40 % del flujo de masa total en el proceso que sigue al mezclar con la corriente del material polimérico fundido/producto extrudido.
- La temperatura de la corriente del material polimérico fundido/producto extrudido que sale del extrusor puede ser mayor que 275 °C.
- La presión de la mezcla de reacción (es decir, corriente del material polimérico fundido/producto extrudido y solvente acuoso supercrítico) puede ser de al menos 230 bar, al menos 240 bar, al menos 250 bar, al menos 260 bar, al menos 270 bar, al menos 280 bar, entre 250 bar y 280 bar, o menos de 300 bar. Adicional o alternativamente, la caída de presión máxima entre el punto en el que se forma inicialmente la mezcla de reacción (es decir, el "punto de mezcla") y la entrada del reactor puede ser menor que 10 bar, menor que 20 bar, menor que 30 bar, menor que 40 bar, o menor que 50 bar.
- La temperatura del solvente acuoso supercrítico inmediatamente antes o en el punto de mezclado con la corriente del material polimérico fundido/producto extrudido puede ser de al menos 400 °C, al menos 450 °C, al menos 500 °C, entre 450 °C y 500 °C, o entre 450 °C y 550 °C.
- La mezcla de reacción puede formarse en un aparato que comprende una zona de inyección de solvente acuoso supercrítico. La relación entre el flujo de masa promedio y el área de sección transversal de la tubería o del segmento de la tubería en la zona de inyección de agua supercrítica es mayor que 20 000 kg/m²/h mayor que 30 000 kg/m²/h, mayor que 40 000 kg/m²/h, mayor que 50 000 kg/m²/h, menor que 80 000 kg/m²/h, entre 30 000 y 60 000 kg/m²/h y si es menor que dicha relación se emplea un colector o dispositivo de flujo subdividido, cada tramo del colector o subdivisión de la tubería que incluya al menos una tobera o espiga de inyección de agua supercrítica.
- La temperatura de la mezcla de reacción es al menos 400 °C, al menos 425 °C, entre 360 °C y 410 °C, al menos 420 °C, al menos 440 °C, al menos 450 °C, entre 420 °C y 470 °C, al menos 470 °C.
- La mezcla de reacción puede tratarse a la temperatura y presión de reacción durante al menos 10 minutos, al menos 20 minutos, al menos 30 minutos, al menos 40 minutos, al menos 50 minutos, al menos 60 minutos, entre 10 y 50 minutos, entre 20 y 60 minutos, o entre 30 y 50 minutos.
- El producto puede comprender un petróleo y/o una cera de petróleo con al menos 70 %, al menos 75 %, al menos 80 %, al menos 85 %, al menos 90 % con un punto de ebullición más abajo 550 °C AEPB.
- El producto puede comprender un petróleo y/o una cera de petróleo y/o cera con al menos 30 %, al menos 40 %, al menos 50 %, al menos 60 % de contenido de n-alcano.
- El producto puede comprender un combustible diésel con un número de cetano de al menos 50, al menos 55, al menos 60, al menos 65, al menos 70, al menos 75, al menos 80.
- El producto puede comprender una cera con al menos 40 % en peso del producto que tiene un punto de ebullición por encima 360 °C AE. Se apreciará por los expertos en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones y/o modificaciones a la invención como se muestra en las modalidades específicas sin apartarse del espíritu o alcance de la invención como en sentido amplio se describe. Por lo tanto, las presentes modalidades deben considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con referencia a ejemplos específicos, que no deben interpretarse de ningún modo como limitantes.

Ejemplo 1: no de acuerdo con la invención - conversión hidrotérmica de polímeros plásticos en combustibles y ceras

En estos Ejemplos se usó una bomba de lechada para transportar el material polimérico al reactor.

5 Ejemplo 1.1: Transformación de plástico en agua supercrítica

Introducción

10 Los polímeros (plásticos) mezclados con biomasa lignocelulósica (harina de madera) se craquearon en agua supercrítica para fabricar petróleo de hidrocarburo. Las mezclas simulan el procesamiento de plásticos al final de su vida útil (EOL), que típicamente son mezclas de diferentes polímeros contaminados con papel, cartón y otros materiales. Se mezclaron polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), y poliestireno (PS) en proporciones que varían para simular la mezcla plástica EOL y se añadió harina de madera para simular una mezcla de papel y cartón.

15 Se usó una unidad hidrotermal de flujo continuo con una capacidad de al menos 36 litros de fluido (lechada) por hora. Esta unidad se denomina como 'Pequeña Planta Piloto' o 'SPP'. El arreglo y el proceso del reactor hidrotermal se denominan como 'Cat-HTR'.

20 Esquema del proceso

En la Figura 10, se muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado del Cat-HTR. La lechada comienza a temperatura ambiente, y se calienta a aproximadamente 360 °C en la pieza de mezcla mediante un flujo de vapor supercrítico. Luego, la mezcla se calienta aún más mediante calentadores eléctricos 6, 4 y 5 hasta que se obtiene la temperatura de reacción deseada, y luego se bombea al reactor que se muestra con los círculos concéntricos en la Figura 10. El reactor consiste en cuatro tramos de tubo de acero inoxidable 310 de 508 mm (2 pulgadas) de diámetro nominal (programa 160), dispuestos verticalmente con el flujo que entra por la parte inferior y que sale por la parte superior. Los bajantes de tubo de acero inoxidable 310 de 127 mm (media pulgada) (2,1 mm de grosor) mueven el fluido del proceso desde la parte superior del tramo anterior hasta la parte inferior de la siguiente. La altura de cada una de los tramos es de 12 m, lo que da una longitud total del reactor de 48 m y un volumen de 69 L. El exterior de los tramos del reactor está envuelto en un trazado de calor de resistencia eléctrica y aislamiento grueso. Será evidente para los expertos en la técnica que es difícil estimar *a priori* el tiempo de residencia en tal reactor de un sistema posiblemente multifásico. En el tiempo de residencia con base en el flujo tapón de un fluido con la densidad combinada del polímero y el agua es de aproximadamente 8 minutos. Es posible que bajo condiciones de flujo multifásico el agua y los materiales poliméricos tienen tiempos de residencia promedio diferentes en el reactor.

- La lechada del proceso se mezcla por lotes antes de la operación de la planta piloto a la concentración requerida
- La planta piloto se opera con tres modos distintos; puesta en marcha, inyección de lechada y parada.
- La fase de puesta en marcha consiste en calentar la planta a la temperatura y presión de reacción mediante el uso del agua en lugar de la lechada plástica.
- Una vez que se alcanza la estabilidad del proceso en el agua, gobernada por la temperatura y la presión sobre la planta, la operación pasa a la siguiente fase de inyección de lechada, al conmutar de bombeo de agua a bombeo de lechada.
- La lechada se inyecta en la pieza de mezcla y se mezcla con agua supercrítica antes de pasar por otros tres calentadores en serie, antes de alcanzar la temperatura objetivo de aproximadamente 440-445 °C. Luego, la lechada entra en el reactor con un tiempo de residencia de aproximadamente 7 a 8 minutos.
- El producto pasa a través de la estación de descarga de presión al tanque de recepción del producto. El producto también puede bombearse al tanque de producto secundario. El muestreo de gas en línea ocurre antes de la unidad de tratamiento de gas.
- Una vez que se ha inyectado la cantidad deseada de lechada, el fluido del proceso vuelve a cambiar a agua y se inicia la fase de parada.
- La fase de parada permite el enfriamiento de la planta y la limpieza de todo el producto de las líneas de proceso.

55 Preparación de la materia prima

Todos los plásticos se molieron y tamizaron hasta un tamaño de partícula menor que 150 µm, con excepción del poliestireno, que se usó con un tamaño de partícula menor que 250 µm.

60 La madera de pino radiata fue molida y tamizada para proporcionar harina de madera con un tamaño de partícula menor que 150 µm. Las materias primas usadas en este conjunto de ejemplo se muestran en la Tabla 3. Los polvos plásticos se humedecieron con etanol antes de ponerlos en la lechada en agua con el fin de reducir su hidrofobicidad y aumentar la facilidad de dispersión en agua. La fase continua de la lechada era aproximadamente 10 % en peso de etanol y 90 % en peso de agua en el tanque de almacenamiento de la lechada.

ES 2 955 846 T3

Tabla 3. Mezclas iniciales de materias primas (% en peso en base seca (db))

	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		
	kg al tanque de alimentación (db)	% de alimento seco	kg al tanque de alimentación (db)	% de alimento seco	kg al tanque de alimentación (db)	% de alimento seco	
5	Poliestireno	1,06	7,3	0	0	3,0	20
	Polipropileno	7,35	50,5	7,07	46,7	6,0	40
	Polietileno de baja densidad	2,10	14,4	3,00	20,0	1,0	6
10	Harina de madera	4,05	27,8	4,86	33,3	5,0	34
	Etanol	17,0		23,0		17,0	
	Agua	68,1		58,67		64,5	
	Sólidos totales	14,6		14,93		15,0	
15	Agua total	68,6		58,67		64,5	
	Total al tanque de alimentación	100,1		96,60		96,5	
	% Sólidos en lechada	14,6		15,23		15,6	

20 Se da el análisis de la harina de madera usada en la Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Análisis aproximado y definitivo de la materia prima

Muestra	Análisis aproximado				Análisis definitivo				
	Humedad (%) ^{ar}	Rendimiento de ceniza	Materia volátil	Carbono fijo	C	H	N	S	O ¹
Pino radiata	6,2	0,3	86,2	13,5	51,3	6,4	<0,01	0,01	42
Plástico-madera mezcla Corrida 1	1,6	0,3			76,6	11,9	0,04	0,02	11,2

30 Todos los valores se dan como un % en peso de db (base seca) a menos que se indique de cualquier otra manera
¹Calculado por diferencia

Tabla 5. Composición de cenizas de materia prima

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅
Pino radiata	8,3	1,6	3,2	0,14	13,8	4,9	0,7	28,9	1,1	4,4
Corrida de mezcla plástico-madera 1	10,0	11,5	5,2	29,2	6,4	4,2	3,7	12,7	2,9	2,1
	BaO	SrO	CuO	MnO	Cr ₂ O ₃	ZnO	V ₂ O ₅	Co ₃ O ₄	NiO	
Pino radiata	0,4	0,1	<0,1	4,0	<0,1	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	
Corrida de mezcla plástico-madera 1	0,02	0,03	0,03	0,59	0,02	3,8	<0,01	0,02	0,01	

40 Todos los valores se dan como % en peso de óxido en cenizas en base seca
 Craqueo hidrotermal

45 Las condiciones de procesamiento fueron las que se muestran en la Tabla 6

Tabla 6. Condiciones de procesamiento

Corrida #	Intervalo de presión (barg)	Temperatura (°C)	Concentración de lechada. (% db)
1	240-280	440	14,0
2	240-280	445	15,2
3	240-280	440	17,0

55 Productos del Craqueo Hidrotermal

Los productos del craqueo hidrotermal de la alimentación fueron gases/vapores, un petróleo de hidrocarburo de cera, y una fase acuosa que contiene materiales orgánicos e inorgánicos disueltos. También se recuperó una pequeña cantidad de material de hidrocarburo sólido que consiste de polímeros completamente craqueados en una fase de petróleo.

El material orgánico contenido en la fase acuosa también constituye una fase de hidrocarburo emulsionada y/o disuelta que puede recuperarse por varios medios conocidos en la técnica, que incluye la extracción líquido-líquido (LLE) con solventes. Se usó éter dietílico para LLE de los hidrocarburos disueltos en la fase acuosa.

La distribución relativa aproximada de los productos obtenidos se da en la Tabla 7.

ES 2 955 846 T3

Tabla 7. Distribución del producto

Corrida #	1	2	3
Petróleo	55	57,3	52,8
Gas	20	12	16,6
Petróleo de fase acuosa por LLE	14	20	21
Otros solutos acuosos	1	0,7	0,6
Polímeros parcialmente craqueados (sólidos cerosos)	10	10	9
Total	100	100	100

Propiedades de los Productos

Determinadas propiedades del producto de petróleo se muestran en la Tabla 8. GCV significa valor calorífico bruto. El alto valor calorífico del petróleo indica que su composición está dominada por hidrocarburos parafínicos. Por ejemplo, el valor calorífico del dodecano es de 47,47 MJ/kg.

Tabla 8. Valor calorífico bruto del petróleo

Corrida #	GCV (MJ/kg)
1	45,0 +/-1,5
2	46,0 +/-1,0
3	44,7 +/- 0,5

Determinadas propiedades de la fase acuosa se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros del producto en fase acuosa

Parámetro	Unidad	Corrida#1
Benceno	µg/L	290
Tolueno	µg/L	9500
Etilbenceno	µg/L	24 000
m/p-xileno	µg/L	<500
o-xileno	µg/L	<250
naftaleno	µg/L	<250
BTEX totales	µg/L	34 000
TRH C6-C10	µg/L	84 000
TRH C6-C9	µg/L	83 000
TRH C6-C10 menos BTEX	µg/L	50 000
TRH C10-C14	µg/L	74 000
TRH C15-C28	µg/L	87 000
TRH C29-C36	µg/L	13 000
TRH C37-C40	µg/L	4500
Total PAH	µg/L	<20
Demanda biológica de oxígeno BOD5	mg/L	62 000
Demanda química de oxígeno	mg/L	78 000
Carbono orgánico total	mg/L	24 000
Sólidos disueltos totales	mg/L	1400
pH		3,7
Cloruro	mg/L	4,8
Azufre total	mg/L	4,0
Calcio	mg/L	3,6
Magnesio	mg/L	0,7
Sodio	mg/L	14
Potasio	mg/L	7,3

Determinadas propiedades de la fase gaseosa sobre una base seca y libre de aire se muestran en la Tabla 10. Composiciones en % en volumen.

ES 2 955 846 T3

Tabla 10. Composiciones en fase gaseosa, secas, sin aire, en base a % de volumen

Corrida #	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ S	Metano	Etano	Propano	Butano	Pentano
1	17,72	40,59	1,87	<0,1	16,5	3,98	0,87	3,85	2,58

El gas se destaca por su alto valor calorífico en base a sus componentes y podría quemarse fácilmente para proporcionar energía al proceso.

Intervalo de ebullición del producto de petróleo.

La Figura 11 muestra las curvas de ebullición de destilación simulada (SIMDIS) mediante cromatografía de gases para el producto de petróleo de las corridas 1 y 2 del Ejemplo 1.1.

Ejemplo 1.1.1.

En este ejemplo, la materia prima era una mezcla de desechos plásticos de una planta de reciclaje de papel en el Reino Unido, que contiene cantidades significativas de papel, cartón y otros materiales no plásticos. La composición estimada de la materia prima se muestra en la Tabla 11. La conversión estimada a productos se muestra en la Tabla 12. Db- base seca, a/r como base recibida.

Los productos desconocidos incluyen agua, compuestos solubles en agua no identificados y productos perdidos en el área superficial del aparato.

Tabla 11. Composición estimada y división de productos de desechos plásticos que contienen la alimentación de polímeros celulósicos

% de humedad en a/r	4,0
% de Ceniza en db	6,6
% de Materia Volátil en db	84,5
% de Carbono Fijo en db	8,9
% de Carbono en db	60,1
% de Hidrógeno en db	8,4
% de Azufre en db	0,11
% de Cloro en db	1,0
% de Nitrógeno en db.	0,12

Tabla 12. Composición estimada y división de productos de desechos plásticos que contienen la alimentación de polímeros celulósicos.

	% de la Composición de la alimentación en db	Producto % en db
Plástico	58,4	
Celulosa (papel, etc.)	35	
Ceniza (material inorgánico)	6,6	
Suma	100	
Crudo sintético		44
Plástico y ceniza parcialmente convertidos		11
Gas		15
Orgánicos solubles en agua		8
Desconocido		22
Suma		100

La distribución del punto de ebullición del producto de petróleo crudo sintético es por destilación simulada mediante el uso de cromatografía de gases y se muestra en la Figura 12. El análisis de la fracción pesada de nafta del producto mostró que contiene aproximadamente 50 % de parafinas e isoparafinas, y 50 % de naftenos y compuestos aromáticos.

Ejemplo 1.2

En este ejemplo, se usó una versión modificada del aparato que se muestra en la Figura 2 del Ejemplo 1.1. La unidad del reactor en la Figura 2, se reemplazó por una unidad diferente denominada serie de reactor calentado (HRA). El

HRA consiste de 9 tubos de reactor montados horizontalmente de aproximadamente 101.6 mm (4 pulgadas) de diámetro interno unidos por tubos de acoplamiento de 180 grados. Los tubos del reactor podrían desacoplarse si se desea, de modo que pudieran usarse de 1 a 9 tubos del reactor en serie para variar el tiempo de residencia en la serie de tubos del reactor. El HRA se calentó en trazas por medio del encierro del HRA en una caja, cuyo el aire se calentó mediante un quemador/soplador de gas natural a la temperatura de reacción. Esto permitió que la mezcla de reacción pasara a través de la serie sin un enfriamiento apreciable debido a la pérdida de calor al ambiente. Una vista externa del HRA se muestra en la Figura 13.

Preparación de la materia prima

Todos los plásticos se molieron y tamizaron hasta un tamaño de partícula menor que 150 μm , con excepción del poliestireno, que se usó con un tamaño de partícula menor que 250 μm .

Los polvos plásticos se humedecieron con etanol antes de ponerlos en la lechada en agua con el fin de reducir su hidrofobicidad y aumentar la facilidad de dispersión en agua. La fase continua de la lechada era aproximadamente 10 % en peso de etanol y 90 % en peso de agua en el tanque de almacenamiento de la lechada.

Ejemplo 1.2.1.

En este Ejemplo, la alimentación era 85 % de polietileno (HDPE) y 15 % de poliestireno. Los polímeros eran grado para moldeo por inyección de origen local y contienen aditivos tales como rellenos y colorantes. La temperatura de reacción fue de 440-450 °C, la presión de reacción fue de 280-300 bar y el tiempo de residencia fue de 20-25 minutos.

La materia prima se convirtió en una cera de petróleo amarillenta que flotaba sobre la fase acuosa en el tanque de recolección del producto. El petróleo se destiló fraccionadamente y se encontró que las fracciones del petróleo en el intervalo de ebullición del diésel contienen predominantemente parafinas y olefinas con un alto número de cetano con algunos compuestos diaromáticos derivados presumiblemente del poliestireno. La Figura 14 muestra cromatogramas de iones totales mediante GCMS de tres fracciones separadas mediante destilación fraccionada. Las tres fracciones, numeradas 5, 6 y 7 hierven aproximadamente dentro del intervalo de ebullición del diésel. La Figura 14 muestra la composición dominada por alquenos y n-alcenos. Los componentes principales aparecen como un doblete de picos, cada doblete tiene un átomo de carbono más en la cadena. El pico del doblete con el menor tiempo de retención es un alqueno, probablemente un 1-alqueno, el pico con el mayor tiempo de retención es un n-alceno. La Figura 15 muestra un análisis más detallado de la Fracción 6, que incluye los puntos de ebullición y los números de cetano asociados con los picos asignados. Puede verse en la Figura 15 que puede esperarse que la parte del intervalo de ebullición del diésel del producto tenga un número de cetano general muy alto. Por comparación, el número de cetano mínimo para el combustible diésel que cumple la norma diésel EN 590 es 51 unidades. La Figura 16 muestra la curva de ebullición global del producto obtenido por destilación al vacío de acuerdo con el método ASTM D1160.

Si bien no está vinculado por la teoría, es probable que polímeros tales como el poliestireno experimenten termólisis más fácilmente a una temperatura dada que el polietileno, y que, en los sistemas de polímeros mixtos, los radicales formados a partir de la termólisis del poliestireno ayuden a iniciar el craqueo de los polímeros más estables térmicamente tal como polietileno. También es probable, debido a la falta de evidencia clara de productos de la reacción transversal entre PE y PS, que la presencia de agua supercrítica favorezca la formación de productos de termólisis intramoleculares sobre especies intermoleculares.

Ejemplo 1.2.2.

En este Ejemplo, la alimentación era 100 % polietileno (HDPE). El polímero es grado para moldeo por inyección de origen local y contiene aditivos como rellenos y colorantes. La temperatura de reacción fue de 440-450 °C, la presión de reacción fue de 280-300 bar y el tiempo de residencia fue de 20-25 minutos.

La materia prima se convirtió en una cera de petróleo amarillenta que flotaba sobre la fase acuosa en el tanque de recolección del producto. El petróleo se destiló fraccionadamente y se encontró que las fracciones del petróleo en el intervalo de ebullición del diésel contiene predominantemente parafinas y olefinas con un alto número de cetano. La Figura 17 muestra cromatogramas de iones totales mediante GCMS de tres fracciones separadas mediante destilación fraccionada. Las tres fracciones, numeradas 7, 8 y 9 hierven aproximadamente dentro del intervalo de ebullición del diésel. La Figura 17 muestra que la composición dominada por alquenos y n-alcenos. Los componentes principales aparecen como un doblete de picos, cada doblete tiene un átomo de carbono más en la cadena. El pico del doblete con el menor tiempo de retención es un alqueno, probablemente un 1-alqueno, el pico con el mayor tiempo de retención es un n-alceno. La Figura 18 muestra un análisis más detallado de la fracción 8, que incluye los puntos de ebullición y los números de cetano asociados con los picos asignados. Puede ver en la Figura 18 que puede esperarse que la parte del intervalo de ebullición del diésel del producto tenga un número de cetano general muy alto. Por comparación, el número de cetano mínimo para el combustible diésel que cumple la norma diésel EN 590 es 51. La Figura 19 muestra la curva de ebullición global del producto obtenido por destilación al vacío de acuerdo con el método ASTM D1160.

La Tabla 13 muestra la densidad de determinadas fracciones de destilado medio del Ejemplo 1.2.1 medidas a 23,5 +/- 1 grados C.

Tabla 13. Densidades de las fracciones destiladas del Ejemplo 1.2.1

Fracción #	Punto de ebullición AEPB grados C		Densidad g/mL
	Menor	Superior	
5	252	288	0,8184
6	288	320	0,827
7	320	350	0,8334
8	350	387	0,8332

La Tabla 14 muestra la densidad de determinadas fracciones de destilado medio del Ejemplo 1.2.1 medidas a 23,5 +/- 1 grados C.

Tabla 14. Densidades de las fracciones destiladas del Ejemplo 1.2.2

Fracción #	Punto de ebullición AEPB grados C		Densidad g/mL
	Menor	Superior	
7	283,7	305,8	0,7997
8	305,8	325,7	0,8042
9	325,7	345,6	0,8083
10	345,6	365,4	0,8123

Ejemplo 2: uso de un extrusor para la extrusión de polímero

El polímero se extruyó a una presión de troquel de aproximadamente 280 bar y una temperatura del barril de 250 °C. En este ejemplo, el material extrudido no se alimentó a un reactor hidrotermal.

El ejemplo 2 demuestra que un extrusor puede suministrar un flujo constante y controlable de polímero fundido a una temperatura de aproximadamente 250 °C y una presión de aproximadamente 280 bar, adecuado para alimentar un reactor hidrotérmico.

El extrusor tenía las siguientes características:

Descripción del extrusor

- Extrusor de un solo husillo diseñado y fabricado por Telford Smith Engineering Pty Ltd.
- Barril de 75 mm con una relación de longitud a diámetro de 34/1.
- Barril bimetálico Xalloy de una pieza equipado con siete zonas independientes de calentamiento/enfriamiento con control de termopares.
- Siete elementos de calentamiento independientes de 6 kW.
- Tolva de acero inoxidable y crammer refrigerado por agua.
- Motor de accionamiento de 61 kW y caja de engranajes reductores que producen una capacidad máxima de revolución del husillo de 129 RPM.
- Peso bruto 1,2 toneladas
- Temperatura de diseño de 300 °C y presión de 10 000 PSI (690 bar)

Ejemplo 2.1

El extrusor se equipó con un troquel que termina en un tubo capilar de 3/8" de diámetro. Las longitudes de los tubos capilares podrían variar para proporcionar diferentes contrapresiones. Las longitudes de los capilares probadas fueron de 110 mm, 180 mm y 220 mm. La alimentación del extrusor eran gránulos de HDPE (10-20 mm, obtenidos de Astron Plastics Group y usados para simular gránulos de desechos plásticos con alto contenido de PE. El HDPE se extruyó a una temperatura del barril de 250 °C. Para algunos experimentos, se añadió un calentador de sujeción adicional en el troquel del extrusor para evitar que el plástico se enfríe entre el extremo del barril del extrusor y la salida del capilar a temperatura del aire ambiente.

La velocidad de giro del husillo se varió con los diferentes capilares en su lugar para evaluar el efecto sobre el régimen de flujo del polímero extrudido a diferentes contrapresiones. Por ejemplo, mediante el uso del capilar de 110 mm, la velocidad del extrusor de 20 rpm dio un régimen de flujo aproximadamente 25 kg/h y una presión de alrededor de 152 bar (2200 psi) y el capilar de 220 mm dio un régimen de flujo de aproximadamente 22 kg/h y 282 bar (4100 psi) a la misma velocidad del husillo. En la presente se midió la presión cerca de la salida del extrusor, al extremo del husillo.

Tabla 15. Impacto de la velocidad del husillo en la presión y el régimen de flujo, capilar de 220 mm a 250 °C

Velocidad del extrusor (rpm)	Velocidad del Crammer (rpm)	Presión de fusión (bar (psi))	Régimen de flujo(kg/h)
10	1,5	207 (3000)	12,2 ²⁰
20	3,5	283 (4100)	22,1

Tabla 16. Impacto de la velocidad del husillo en la presión y el régimen de flujo, capilar de 180 mm a 250 °C

Velocidad del extrusor (rpm)	Velocidad del crammer (rpm)	Presión de fusión (bar (psi))	Régimen de flujo (kg/h)
10	1,5	186 (2700)	10,8
20	3,5	221 (3200)	21,4
30	4	248 (3600)	30,7
40	4,5	272 (3950)	39,8

Ejemplo 2.2

La variación de la presión de fusión a lo largo de la longitud del extrusor desde la interfaz crammer hasta cerca del punto de salida, se midió a una velocidad del husillo de 40 rpm con una longitud capilar de 180 mm y una temperatura de fusión de 250 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Variación de la presión de fusión hacia abajo del husillo del extrusor

Distancia hacia abajo del husillo extrudido (mm de la interfaz del crammer)	250	2000	2350
Presión de fusión/ bar(psi)	86 (1250)	193 (2800)	276 (4000)

Ejemplo 3: extrusión de desechos plásticos para su mejora mediante el uso de agua supercrítica

El Ejemplo 3 es profético. La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso de acuerdo con una modalidad de la invención

En este ejemplo, la materia prima, por ejemplo, desecho plástico peletizado que contiene aproximadamente 85 % de polietileno, y el resto principalmente polipropileno y/o poliestireno, con un contenido de humedad de aproximadamente 0,5 % en peso, se alimentará en el extrusor, donde se calentará y presurizará, que forma una corriente de polímero fundido que luego se mezclará con agua supercrítica en la pieza de mezcla.

El régimen de flujo de masa de la materia prima puede mantenerse opcionalmente al dosificar gránulos en la tolva del extrusor. La temperatura de salida del extrusor se controlará al variar las temperaturas del elemento de calentamiento del barril. La temperatura de mezcla variará al alterar la temperatura de la corriente de inyección de agua supercrítica. El tiempo de residencia puede ajustarse opcionalmente al controlar el régimen de flujo de la corriente de agua supercrítica mediante el uso de una bomba de desplazamiento positivo mediante el ajuste de un variador de frecuencia. La presión del proceso puede variarse opcionalmente, por ejemplo, al ajustar una válvula de control, o al seleccionar orificios fijos de diferentes tamaños de acuerdo con la contrapresión requerida, o al seleccionar salidas de los tubos capilares de diferentes diámetros y longitudes. La selección opcional de toberas de orificio fijo o capilares puede ser por medio de una válvula de desviación o válvula de selección.

La recuperación de calor puede lograrse opcionalmente al utilizar, por ejemplo, un sistema de recirculación de petróleo térmico que recuperará el calor de la mezcla de reacción a medida que sale del reactor, el calor puede usarse para calentar el sistema de extrusión y precalentar el agua antes de la etapa de generación del agua supercrítica.

En una modalidad del método de acuerdo con este proceso, la materia prima se extruirá a aproximadamente 250 °C y 300 bar y el agua supercrítica se mezclará a aproximadamente 500 °C, de manera que la composición promedio de la corriente mixta cerca de la pieza de mezcla será de 30 % en peso de agua y 70 % en peso de plástico, y la temperatura será aproximadamente 380 °C y la presión es aproximadamente 300 bar. Luego, la corriente mixta se calentará a aproximadamente 450 °C en el calentador indirecto encendido. Por ejemplo, el calentador indirecto a llama es un calentador de lecho fluidizado calentado por gas natural. Luego, la mezcla de reacción pasará a través de un reactor de tubos o multitubos para proporcionar un tiempo de residencia para que se produzcan las reacciones de craqueo. Será evidente para los expertos en la técnica que es difícil estimar *a priori* el tiempo de residencia de un sistema posiblemente multifásico. Por ejemplo, el tiempo de residencia con base en el flujo tapón de un fluido con la densidad combinada del polímero y el agua puede ser de aproximadamente 25 minutos. La temperatura a la entrada del reactor puede ser 450 °C, y a la salida de aproximadamente 430 °C. Bajo estas condiciones, los polímeros en la alimentación se convertirán en un petróleo crudo sintético como se ilustra en el Ejemplo 1. Al despresurizarse y enfriarse, el petróleo crudo sintético se separará del agua en el tanque de expansión y flotará en el agua, siendo de menor densidad que el agua. El gas y el vapor también se separarán en este punto. El gas será calorífico y puede

quemarse para proporcionar energía al proceso. La separación de las dos fases líquidas puede mejorarse aún más mediante el uso de, por ejemplo, una centrífuga. La fase petróleo puede someterse a un procesamiento adicional, por ejemplo, puede destilarse para proporcionar fracciones tales como nafta, destilados medios, gasóleos pesados y gasóleos de vacío, y ceras.

5 Las ceras y los polímeros parcialmente convertidos pueden reciclarse opcionalmente como alimentación al frente del proceso para su posterior craqueo. La nafta y otras fracciones pueden añadirse opcionalmente a la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante inyección después del barril del extrusor o después de la pieza de mezcla, para que actúen como solventes para reducir la viscosidad del fluido y modificar el comportamiento de fase.

10 La Tabla 18 muestra un posible balance de masa y energía para tal proceso.

Tabla 18. Balance de masa y energía

Corriente	Nombre de la corriente	Agua kg/h	Plástico kg/h	wso kg/h	NCG kg/h	Petróleo		Flujo Total kg/h	Tempe- ratura °C	Presión barg	E- agua kW	E-Plástico kW	E-Productos kJ/kg	E-Total kJ/kg	AE kW	
						ligero kg/h	leo kg/h									
1	Materia prima en el extrusor	0	2530	0	0	0	0	2530	20	0	0	27,0	0	27		
2	Fundido fuera del extrusor	0	2530	0	0	0	0	2530	250	300	0	487,4	0	487	460	Servicio de extrusor
3	Entrada SCW	1084	0	0	0	0	0	1084	20	0	25	0,0	0	25		
4	Inyección SCW	1084	0	0	0	0	0	1084	500	300	928	0,0	0	928	903	Servicio SMC
5	Pieza de mezcla	1084	2530	0	0	0	0	3614	379,9	300	553	859,7	0	1413		
6	Salida directa del calentador	1084	2530	0	0	0	0	3614	450	300	849	1112,3	0	1961	548	Servicio de calentador directo
7	Salida del reactor	1084	0	253	253	1518	506	3614	430	300	801	0,0	1040	1841	120	Pérdida de calor del reactor
8	Salida del enfriador															
8	Enfriar de nuevo al ambiente	1084	0	253	253	1518	506	3614	260	300	342	0,0	514	855	986	Servicio de enfriador
9	(bal)	1084	0	253	253	1518	506	3614,0	20	0	25	0,0	27	52		

Ejemplo 4: aparato para extrusión de material polimérico y mejora por tratamiento hidrotérmico

El Ejemplo 4 muestra un diseño para un acoplamiento entre el extrusor y reactor hidrotérmico adecuado para el método. La Figura 20 muestra aspectos del diseño que incluyen las siguientes características:

5 El polímero fundido puede salir del extrusor (1) a través de un carrete de suministro de patas de perro (3) con acoplamientos de alta presión adecuados. La pata de perro puede diseñarse de modo que el extrusor pueda desacoplarse fácilmente del resto del aparato para su mantenimiento. El polímero fundido puede pasar luego a una válvula de desviación (5) que tiene en esta configuración una entrada y dos salidas. La segunda salida no se muestra, pero puede servir para desviar el flujo de polímero fundido verticalmente hacia abajo. Por lo tanto, la válvula de desviación puede usarse para desviar la masa fundida del sistema del reactor hidrotérmico, al aislar de manera efectiva las dos unidades entre sí. El polímero fundido puede pasar luego a un sistema de inyección de agua (6) (Detalle A). Este puede consistir en dos dispositivos 'halo', siendo el primero para inyectar agua a temperatura ambiente, u otros líquidos, con propósitos de puesta en marcha, puesta en servicio, limpieza y control. El segundo dispositivo puede ser para inyectar agua supercrítica o vapor sobrecalentado para proporcionar un medio acuoso para las reacciones de craqueo hidrotérmico, y también puede ser para aumentar la temperatura del polímero fundido. La inyección puede lograrse por medio de tuberías que se extienden desde el halo hasta la tubería principal (no se muestra el detalle interno). Las tuberías plumas pueden terminar en una curva, de manera que la dirección de inyección sea aproximadamente en la misma dirección que el flujo de masa fundida.

20 La mezcla de reacción puede pasar a través de una serie de tuberías de carrete (7) - (10) a un calentador (12) que puede aumentar la temperatura de la mezcla de reacción a la temperatura deseada. Algunas de las tuberías de carrete pueden contener opcionalmente insertos que promuevan la mezcla de la mezcla de agua- polímero. Por ejemplo, tales insertos pueden estar en la tubería de carrete (7) como se ilustra en el detalle B, y/o en la tubería de carrete (10). Los insertos pueden ser espirales metálicos u otras formas conocidas en la técnica. Por ejemplo los mezcladores StaMixCo X Grid Static <http://www.stamixco.com/xgrid.php>, insertos o mezcladores estáticos CHEMPLANT <https://www.cem-int.com.au/wp-content/uploads/2010/11/Static-Mixer-20-08-2012.pdf> son adecuados para el propósito. Alternativamente, puede emplearse un mezclador estático de ingeniería conocido en la técnica en la industria de extrusión de plástico, con elementos de mezcla de sección que pueden sumarse y restarse, y trazado de calor integrado, por ejemplo, <http://www.stamixco.com/injection.php>

30 Las tuberías de carrete y las uniones pueden calentarse por traza eléctrica (no se ilustra) para reducir la pérdida de calor del polímero fundido/mezcla de reacción al ambiente y también para permitir el precalentamiento del aparato para ayudar en las operaciones de puesta en marcha.

35 Ejemplo 5 - no de acuerdo con la invención:

Precipitación y eliminación de haluros metálicos como sólidos bajo condiciones básicas

40 El desecho plástico peletizado rico en polietileno (PE) comercial e industrial (C&I) se obtuvo localmente. El contenido de cloro se midió como <0,05 %. Se añadieron cuidadosamente gránulos de PVC (grado de extrusión virgen que contienen 48,5 % de cloro en peso) y se mezclaron uniformemente con gránulos de C&I a 89 g por 10 000 g. El contenido total de cloro de la alimentación fue 0,43 % w/w. Se añadieron a la alimentación gránulos de carbonato de sodio de muy bajo contenido de cloruro. La cantidad de carbonato de sodio fue suficiente para neutralizar todo el cloruro de hidrógeno potencialmente generado sobre una base estequiométrica si todo el cloro en la alimentación se convirtiera en cloruro de hidrógeno.

El material polimérico de alimentación se procesó de acuerdo con los métodos de la invención mediante el uso del aparato descrito en la Figura 9. Las condiciones de procesamiento se muestran en la Tabla 19 más abajo.

50 Tabla 19. Condiciones de procesamiento

	% en masa de alimentación polimérica extrudida a la pieza de mezcla, en base seca	50
	% en masa de agua supercrítica añadida en la pieza de mezcla	50
	temperatura de salida del extrusor, grados C	350
55	temperatura del agua supercrítica en la pieza de mezcla, grados C	500
	temperatura de entrada del calentador de proceso, después de la pieza de mezcla, grados C	380-390
	temperatura de salida del calentador de proceso, grados C	460
	Temperatura del reactor, grados C	445-450
	Presión, bar	240-250
60	Tiempo de residencia promedio, minutos	30-40

El tiempo de retención para la reacción de craqueo se facilitó por tres tramos del reactor orientadas horizontalmente (Figura 9). Debido al flujo multifásico observado bajo las condiciones de reacción, existe un período de equilibrio durante el cual los reactores horizontales se llenan con la mezcla de reacción. El final de este período de equilibrio se evidencia por un fuerte aumento en la densidad de la mezcla de productos que sale del reactor y pasa a través del enfriador medido en un medidor de flujo de masa. En este punto, se igualan los flujos de alimentación hacia el extrusor

y desde el dispositivo de reducción de presión. Después de alcanzar este punto, aproximadamente 30 a 60 minutos del flujo del producto se desviaron a un tanque de captura (Figura 9) equipado con un condensador y puntos de muestreo de gas. Después de esto, el flujo se redirigió al tanque grande de producto (Figura 9), y luego el experimento concluyó al cerrar la alimentación del extrusor y lavar el sistema con agua supercrítica y luego subcrítica.

En la conclusión del experimento había dos tanques, ambos que contienen producto de petróleo y agua de proceso, el tanque grande de producto (Figura 9) que contiene productos de petróleo y agua en la puesta en marcha, corriente media y parada, y el tanque de captura (Figura 9), que contiene una muestra de producto en equilibrio de corriente media.

El análisis comparativo del cloro del tanque grande de producto y el tanque de captura mostró que casi todo el cloro en la alimentación se encontró como cloruro en las fases de agua de los tanques. Las especies de hipoclorito, clorito, cloro libre de clorato y perclorato estaban más abajo de los umbrales de cuantificación de ~3-5 mg/L, donde el cloruro estaba presente en alrededor de 300 mg/L. Por otra parte, aunque el 30 % del plástico de alimentación se dirigió al tanque de captura y el 70 % al tanque grande de producto, solo el 4,6 % de los iones de cloruro estaban en el tanque de captura frente al 95,4 % en el tanque grande de producto y solo el 8,4 % de los iones de sodio estaban en el tanque de captura frente al 91,6 % en el tanque grande de producto. El pH del agua en el tanque de captura fue de 2,4, en el tanque grande de producto fue de 4,6.

Como el tanque grande de producto fue el único tanque que recibió material purgado del proceso con agua subcrítica, en la cual los cloruros metálicos son mucho más solubles que en agua supercrítica de baja densidad, esto indica que se formaron cloruros metálicos en los reactores bajo condiciones de agua supercrítica y precipitaron como sólidos, que permanecieron en los reactores hasta redisolverse en agua subcrítica en la etapa de purga y se llevaron al tanque grande de producto.

Esto indica que, en operación continua de un proceso comercial, las concentraciones de halógenos y haluros a los que están expuestos los materiales de construcción, particularmente en las partes subcríticas de la planta después del enfriador, pueden reducirse sustancialmente al añadir base seguida de una purga periódica de sólidos de la parte supercrítica del reactor. Los halógenos y haluros, si no se eliminan, provocarían corrosión en las partes aguas abajo de la planta, especialmente en regiones donde el agua estaba presente en condiciones subcríticas.

La purga de reactores verticales también puede usarse para eliminar cenizas y partículas, que se originan, por ejemplo, de rellenos y otros modificadores de propiedades contenidos en alimentaciones poliméricas, de reactores verticales durante la operación continua.

En un ejemplo de esto, varios kilogramos de sólidos de color pardo claro finamente divididos, que tenían un valor calorífico bruto de 11 MJ/kg en base seca se retiraron de la parte inferior de un tubo de reactor horizontal después de algunas semanas de operación. Los sólidos tenían un contenido de cenizas de aproximadamente 60 % en peso en base seca. Los sólidos estaban compuestos principalmente de rellenos inorgánicos tales como sílice, carbonato de calcio, aluminosilicatos y negro de carbón usados en la tecnología de polímeros.

El contenido de cloro del producto de cera de petróleo fue <0,05 % en peso. Una fracción de destilado medio contenía 49 ppmw de cloro por análisis XRF.

La cera de petróleo se destiló en fracciones mediante el uso de un método de destilación al vacío que se aproximaba a la norma ASTM D1160. La curva de ebullición para la destilación se muestra en la Tabla 20 más abajo.

Tabla 20. Destilación tipo D1160 de producto de cera de petróleo: datos del intervalo de ebullición

AEPB	Final de	% de masa
Inicio de	corte	acumulada en
corte	AEPB	fracciones
grados C	grados C	
I	152,2	4,0
152,2	242,3	13,1
242,3	300,3	22,4
300,3	340,1	31,8
340,1	381,2	41,3
381,2	426,0	51,4
426,0	469,6	61,1
469,6	510,3	70,4
510,3	563,9	78,6
>564		100,0

Los componentes del producto fueron, en por ciento de alimentación seca: gas calorífico 13 %, cera de petróleo 82 %, compuestos solubles en agua 3 %, no contabilizados 2 %. El gas calorífico tenía la composición que se muestra en la

Tabla 21.

Tabla 21. Composición del gas calorífico, normalizada para excluir O, N, Ar, He

Componente	% en vol.
hidrógeno	4,6
metano	12,3
dióxido de carbono	3,1
monóxido de carbono	0,7
metano	13,5
etileno	1,2
etano	17,3
acetileno	<0,02
propileno	4,3
propano	17,3
i-butano	0,6
butano	9,7
pentanos	8,1
hexanos	3,4
heptanos	2,6
octanos	1,0
nonanos y decanos	0,5

El gas calorífico se analizó en busca de compuestos que contienen halógeno. De los siguientes analitos; cloro, cloruro de hidrógeno, Freón 12, Freón 11, Freón 113, Freón 114, cloruro de metilo, cloruro de vinilo, 1,1-dicloroeteno, cis 1,2-dicloroeteno, trans 1,2-dicloroeteno, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, bromodichlorometano, dibromoclorometano, bromoformo, tricloroeteno, tetracloroeteno, trans 1,2-dicloroeteno, 1,1-dicloropropano, cis 1,2-dicloropropeno, trans 1,2-dicloropropeno, hexaclorobutadieno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, tetraclorobencenos; solo se detectaron Freón 12 (~50 ppb normalizados) y tetracloroeteno (~110 ppb normalizados) por encima del límite práctico de cuantificación de 0,5 ppb. Es probable que tanto el Freón 12 como el tetracloroeteno hayan surgido de la contaminación ambiental.

El análisis GCMS del agua del producto para más de 50 compuestos halogenados volátiles y semivolátiles comunes, que incluyen los analitos anteriores, no encontró compuestos halogenados en concentraciones superiores al límite práctico de cuantificación de 0,05 ppmw.

Ejemplo 6: Generación de productos de cera

El desecho plástico peletizado rico en polietileno (PE) comercial e industrial (C&I) se obtuvo localmente. El contenido de cloro se midió como <0,05 % en peso. El material polimérico de alimentación se procesó de acuerdo con los métodos de la invención mediante el uso del aparato descrito en la Figura 9. Las condiciones de procesamiento se muestran en la Tabla 22 más abajo.

Tabla 22. Condiciones de procesamiento

% en masa de alimentación polimérica extrudida a la pieza de mezcla, en base seca	60
% en masa de agua supercrítica añadida en la pieza de mezcla	40
temperatura de salida del extrusor, grados C	340
temperatura del agua supercrítica en la pieza de mezcla, grados C	490
temperatura de entrada del calentador de proceso, después de la pieza de mezcla, grados C	370-380
temperatura de salida del calentador de proceso, grados C	460
Temperatura del reactor, grados C	430-440
Presión, bar	230-240
Tiempo de residencia promedio, minutos	30-40

El producto de petróleo se destiló al vacío para obtener cuatro fracciones de cera, que no se trataron más para eliminar los componentes del petróleo, con propiedades medidas de la siguiente manera:

Tabla 23. Características del producto

Intervalo de BP Inicio de AEBP	375	404	438	470
Terminado	404	438	470	511
Punto de congelación	31,5	39,8	48,2	54,9

NB: Todas las temperaturas son en grados Celsius

Ejemplo 7 - no de acuerdo con la invención: Generación de productos de cera de petróleo

El material de desecho plástico al final de su vida útil se obtuvo de instalaciones de gestión de desechos en el Reino Unido. El material se clasificó con imanes para eliminar los metales magnéticos y con un clasificador de corrientes de Foucault para eliminar los metales no magnéticos, por ejemplo, el aluminio. El material se clasificó para eliminar los polímeros que contienen cloro mediante el uso de un equipo de clasificación con base a infrarrojos comercialmente disponible. El material fue triturado y peletizado. La composición del material peletizado se muestra en la Tabla 24.

Tabla 24. Análisis de materia prima plástica peletizada al final de su vida útil después del pretratamiento

Descripción	% en base seca excepto humedad - % tal como se recibió. Oxígeno por diferencia									
	Humedad	Rendimiento de ceniza	Materia volátil	Carbono fijo	C	H	N	S	Cl	O
Peletizado	5,8	4,2	95,5	0,4	84,1	15,5	0,37	0,04	<0,05	<0,1

El material peletizado fue procesado mediante craqueo en agua supercrítica mediante el uso del aparato que se muestra en la Figura 9. Las condiciones del procesamiento fueron las que se muestran más abajo en la Tabla 25 más abajo.

Tabla 25. Condiciones de procesamiento

% en masa de alimentación polimérica extrudida a la pieza de mezcla, en base seca	22
% en masa de agua supercrítica añadida en la pieza de mezcla	78
temperatura de salida del extrusor, grados C	275
temperatura del agua supercrítica en la pieza de mezcla, grados C	420
temperatura de entrada del calentador de proceso, después de la pieza de mezcla, grados C	390-400
temperatura de salida del calentador de proceso, grados C	450
Temperatura del reactor, grados C	430-440
Presión, bar	230-260
Tiempo de residencia promedio, minutos	20-30

Los productos fueron gas calorífico e hidrocarburos ligeros (5 % de rendimiento), cera de petróleo (90 % de rendimiento) y agua que contiene algo de materia orgánica disuelta. Los rendimientos se expresan en % en peso sobre una base de alimentación polimérica seca. La cera de petróleo se destiló en fracciones mediante el uso de un método de destilación al vacío que se aproximaba a la norma ASTM D1160. La curva de ebullición para la destilación se muestra en la Tabla 26.

Tabla 26. Destilación tipo D1160 de producto de cera de petróleo: datos del intervalo de ebullición

AEBP Inicio de corte grado C	AEBP final de corte grado C	% de masa acumulada en fracciones
IBP	170,2	5,7
169,8	237,0	12,6
230,3	263,0	19,5
261,2	293,6	26,7
291,0	327,7	34,0
325,0	356,6	41,3
354,2	386,4	48,5
382,7	411,4	55,3
405,1	434,4	62,4
427,5	465,3	69,6
463,5	490,3	76,6
>490,3		100,0

Las propiedades de la cera de petróleo y el residuo de la destilación al vacío tipo D1160 se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Propiedades químicas del producto cera de petróleo y del residuo de la destilación al vacío.

Cera de petróleo	Cloro por combustión	<500	ppm
	Contenido de carbono	85,6	% en peso
	Contenido de hidrógeno	14,0	% en peso
	Contenido de nitrógeno	<0,01	% en peso
	Contenido de ceniza	0,02	% en peso
Vacío Residuos	Cloro por combustión	<500	ppm
	Contenido de carbono	85,0	% en peso
	Contenido de hidrógeno	13,8	% en peso
	Contenido de nitrógeno	<0,01	% en peso
	Contenido de ceniza	0,04	% en peso

Se obtuvo una muestra de destilado del intervalo de ebullición diésel mediante destilación según la norma ASTM D2892 con puntos de corte objetivo de 230 °C a 360 °C. Las propiedades de la fracción se dan en la Tabla 28.

Tabla 28. Propiedades de los hidrocarburos del intervalo de ebullición del diésel a partir de plásticos al final de su vida útil materia prima

Propiedad	Valor	Unidad	Método
Densidad a 15 °C	0,8073	kg/l	ASTM D4052
Ceniza	0,002	%	ASTM D482
Índice de cetano	75,9		ASTM 04737(A)
Número de cetano derivado	>64		ASTM D6890
Corrosión del cobre	1a		ASTM D130
Contenido de carbono	86,77	% en peso	ASTM D5291
Contenido de hidrógeno	13,95	% en peso	ASTM D5291
Viscosidad cinemática	2,83	mm ² /s	ASTM D445
Nitrógeno	100	mg/kg	ASTM D4629
Azufre	23	mg/kg	ASTM D5453
Monoaromáticos	6,6	% m/m	IP 391
Diaromáticos	1,7	% m/m	IP 391
Triaromáticos	0,2	% m/m	IP 391
Aromáticos policíclicos	1,9	% m/m	IP 391
Total de aromáticos	8,5	% m/m	IP 391
Índice de acidez	1,25	mg KOH/g	ASTM D664 A
Cloro	20	ppmw	XRF

Ejemplo 8: Generación de productos de cera de petróleo

El desecho plástico peletizado rico en polietileno (PE) comercial e industrial (C&I) se obtuvo localmente. El contenido de cloro se midió como <0,05 % en peso.

El material polimérico de alimentación se procesó de acuerdo con el método de la invención mediante el uso del aparato descrito en la Figura 9. Las condiciones de procesamiento fueron las que se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29. Condiciones de procesamiento

% en masa de alimentación polimérica extrudida a la pieza de mezcla, en base seca	60
% en masa de agua supercrítica añadida en la pieza de mezcla	40
temperatura de salida del extrusor, grados C	340
temperatura del agua supercrítica en la pieza de mezcla, grados C	490
temperatura de entrada del calentador de proceso, después de la pieza de mezcla, grados C	370-380
temperatura de salida del calentador de proceso, grados C	460
Temperatura del reactor, grados C	430-440
Presión, bar	230-240
Tiempo de residencia promedio, minutos	30-40

Los productos fueron gas calorífico e hidrocarburos ligeros (15 % de rendimiento), cera de petróleo (85 % de rendimiento) y agua que contiene algo de materia orgánica disuelta. Los rendimientos se expresan en % en peso sobre una base de alimentación polimérica seca. La cera de petróleo se destiló en fracciones mediante el uso de un método de destilación al vacío que se aproximaba a la norma ASTM D1160. La curva de ebullición para la destilación se muestra en la Tabla 30.

Tabla 30. Destilación tipo D1160 de producto de cera de petróleo: datos del intervalo de ebullición

	AEBP Inicio de corte	AEBP fin de corte	Acumulativo % en masa en fracciones
	grado C	grado C	
5			
	IBP	155,0	3,2
10	155,0	224,6	8,5
	224,6	255,0	14,5
	255,0	280,3	20,4
	280,3	308,5	26,4
15	308,5	331,6	32,9
	331,6	360,9	39,7
	360,9	388,0	46,1
	388,0	418,1	52,8
	418,1	449,0	59,1
20	449,0	475,7	65,0
	475,7	506,7	71,6
	506,7	525,2	77,7
	>525		100

25 La Figura 21 muestra un cromatograma de recuento de iones totales GCMS de la región de ebullición del destilado medio de un producto de cera de petróleo típico procedente de materia prima con alto contenido de polietileno. La relación n-alcano: n-1-alceno para especies C₁₆ en esta muestra es aproximadamente 2,5:1 en base a integraciones de pico relativas, que supone factores de respuesta iguales.

30 Ejemplo 9: Generación de productos de cera de petróleo

El contenido de cloro se midió como <0,05 % en peso. El material polimérico de alimentación se procesó de acuerdo con el método de la invención mediante el uso del aparato descrito en la Figura 9. Las condiciones de procesamiento fueron las que se muestran en la Tabla 31.

35 Tabla 31. Condiciones de procesamiento

	% en masa de alimentación polimérica extrudida a la pieza de mezcla, en base seca	70
	% en masa de agua supercrítica añadida en la pieza de mezcla	30
40	temperatura de salida del extrusor, grados C	350
	temperatura del agua supercrítica en la pieza de mezcla, grados C	500
	temperatura de entrada del calentador de proceso, después de la pieza de mezcla, grados C	370-380
	temperatura de salida del calentador de proceso, grados C	450-460
45	Temperatura del reactor, grados C	435-440
	Presión, bar	230-240
	Tiempo de residencia promedio, minutos	30-40

50 Los productos fueron gas calorífico (10 % de rendimiento), cera de petróleo (~85 % de rendimiento) y agua que contiene alguna materia orgánica disuelta. Los rendimientos se expresan en % en peso sobre una base de alimentación polimérica seca

La cera de petróleo se destiló en fracciones mediante el uso de un método de destilación al vacío que se aproximaba a la norma ASTM D1160. La curva de ebullición para la destilación se muestra en la Tabla 32.

55

ES 2 955 846 T3

Tabla 32. Destilación tipo-1160 de producto de cera de petróleo - datos del intervalo de ebullición

5	AEBP Inicio de corte	Final de corte AEBP	% de masa acumulativa en fracciones
10	grado C	grado C	
	IBP	151,6	1,9
	151,6	248,8	9,2
	248,8	295,0	17,4
	295,0	335,6	26,0
	335,6	377,2	35,2
	377,2	415,8	43,9
	415,8	454,9	52,3
	454,9	538,7	60,8
	538,7	612,7	68,8
	>612		100,0
20			

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un biopetróleo, el método comprende:

5 extruir material polimérico sintético en un extrusor para de esta manera formar una corriente fundida que comprende el material polimérico, en donde la corriente fundida sale del extrusor a una temperatura de entre 200 °C y 300 °C y una presión de entre 100 bar y 350 bar, proporcionar una corriente de solvente acuoso que está separada de la corriente fundida, poner en contacto la corriente fundida con la corriente de solvente acuoso para formar una mezcla de reacción,
 10 tratar la mezcla de reacción en un recipiente del reactor a una temperatura de reacción y una presión de reacción durante un período de tiempo adecuado para la conversión de todo o una porción del material polimérico presente en la mezcla de reacción en un producto que comprende el biopetróleo, y despresurizar y enfriar el producto, en donde la corriente de solvente acuoso es supercrítica antes de dicho contacto,
 15 la mezcla de reacción antes de dicho tratamiento comprende al menos 60 % en peso del material polimérico, la temperatura de reacción es o varía entre 400 °C y 600 °C, y la presión de reacción es o varía entre 100 bar y 300 bar.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el extrusor es un extrusor de un solo husillo, un extrusor de múltiples husillos, un extrusor de múltiples husillos contrarrotativos, un extrusor de múltiples husillos corrotativos, un extrusor de doble husillo, un extrusor de doble husillo contrarrotativos, un extrusor de doble husillo corrotativo, un extrusor de husillo entrelazado, un extrusor radial o una prensa de extrusión de tipo rodillo.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el método comprende además el escape de gases y/o vapores desde uno o una serie de puertos presentes en un barril del extrusor.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además añadir una base a cualquiera o más de: el material polimérico antes de la extrusión, la corriente fundida, la corriente de solvente acuoso y/o la mezcla de reacción, en donde:

30 la base es un componente adicional al material polimérico y al solvente acuoso, dentro de la mezcla de reacción el número de moles de la base añadida por 100 gramos de material polimérico está entre 0,5 veces y 1,5 veces el número total de moles de halógenos por 100 gramos del material polimérico, y la base precipita los haluros metálicos en la mezcla de reacción que facilita su eliminación.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la corriente fundida sale del extrusor:

40 (i) a una presión de más de 200 bar, más de 220 bar o más de 250 bar; y/o
 (ii) en donde el extrusor está directamente conectado a un aparato reactor hidrotérmico de manera que permite que la corriente fundida fluya al reactor en un flujo continuo.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde:

45 (i) antes de dicha extrusión, el material polimérico se pretrata mediante el uso de uno o más de trituración, astillado, peletización, granulación, descamación, pulverización, trituración, molienda, compresión/expansión, agitación, lavado, flotación, retiro de materiales que comprenden halógenos, opcionalmente mediante detección de fluorescencia por infrarrojos o rayos X y clasificación/rechazo de gas comprimido y/o tratamiento de campo eléctrico pulsante (PEF); y/o

50 (ii) el material polimérico se extruye en presencia de agua, y el agua constituye menos de 5 % en peso (base húmeda) del peso total del material polimérico.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el material polimérico se selecciona del grupo que consiste en: Polietileno (PE), Polietileno de baja densidad (LDPE), Polietileno de alta densidad (HDPE), Polipropileno (PP), Poliéster, Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poli(ácido láctico) PLA, Poli(cloruro de vinilo) (PVC), Poliestireno (PS), Poliamida, Nailon, Nailon 6, Nailon 6,6, Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), Poli(alcohol etilenvinílico) (E/VAL), Poli(melamina formaldehído) (MF), Poli(Fenol-formaldehído) (PF), Epoxis, Poliacetal, (Acetal), Poliacrilatos (Acrílico), Poliacrilonitrilo (PAN), Poliamida-imida (PAI), Poliariletercetona (PAEK), Polibutadieno (BPD), Polibuteno (BP), Policarbonato (PC), Polidiclopentadieno (PDCP), Policetona (PK), Policondensado, Polieteretercetona (PEEK), Polieterimida (PEI), Poliétersulfona (PES), Polietilenclorinatos, (PEC), Poliimida, (PI), Polimetilpenteno (PMP), Poli(óxido de fenileno) (PPO), Sulfuro de polifenileno (PPS), Poliftalamida, (PTA), Polisulfona (PSU), Poliuretano, (PU), Poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), Politetrafluoroetileno) PTFE, Poli(fluoroxialcano) PFA, Poli(siloxanos), siliconas, termoplásticos, polímeros termoendurecibles, cauchos para neumáticos, cauchos de monómero de etileno propileno dieno EPDM, cauchos de cloropreno, cauchos de acrilonitrilo butadieno (nitrilo), cauchos de poliacrilato, cauchos acrílicos de etileno, cauchos de estireno-butadieno, cauchos de uretano de poliéster, cauchos de uretano de poliéter, cauchos de fluorosilicona, cauchos de silicona, plásticos y sus mezclas.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla de reacción antes de dicho tratamiento comprende:
- 5 (i) al menos 70 % en peso, al menos 80 % en peso, al menos 90 % en peso, al menos 95 % en peso, o al menos 98 % en peso del material polimérico; y/o
 (ii) menos del 98 % en peso, menos del 95 % en peso, menos del 90 % en peso, o menos del 80 % en peso del material polimérico.
- 10 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el material polimérico comprende cualquiera o más de:
- 15 menos de aproximadamente 5 % en peso de nitrógeno, menos de aproximadamente 1 % en peso de nitrógeno, menos de aproximadamente 0,5 % en peso de nitrógeno o menos de aproximadamente 0,1 % en peso de nitrógeno;
 20 menos de aproximadamente 1 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 1 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 0,5 % en peso de halógenos totales, menos de aproximadamente 0,1 % en peso de halógenos totales o menos de aproximadamente 0,05 % en peso de halógenos totales;
 una relación molar de hidrógeno con respecto a carbono (H/C) de más de 2,15, más de 2,0, más de 1,8, más de 1,6, más de 1,4, más de 1,2, más de 1,0 o más de 0,8.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde:
- 25 (i) antes de dicho contacto, la corriente de solvente acuoso comprende 100 % de agua supercrítica; o
 (ii) antes de dicho contacto, la corriente de solvente acuoso comprende entre 1 % en peso y 10 % en peso de alcohol, o entre 2 % en peso y 10 % en peso de alcohol en donde opcionalmente el alcohol es etanol, metanol, o una mezcla que comprende etanol y metanol.
- 30 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el método comprende:
- 35 separar uno o más componentes gaseosos, acuosos, de biopetróleo y/o de cera del producto, y/o separar una o más fracciones de un biopetróleo y/o una o más fracciones de un componente de cera del producto.
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el método comprende separar y reciclar en el método:
- 40 (i) una o más fracciones del producto que tienen un punto de ebullición entre 30 °C y 140 °C, entre 60 °C y 160 °C, entre 140 °C y 205 °C, entre 150 °C y 300 °C, o entre 230 °C y 350 °C; y/o
 (ii) una fracción del producto que comprende una cera o una cera de petróleo que tiene un punto de ebullición por encima de 370 °C del punto de ebullición equivalente atmosférico (AEBP), por encima de 400 °C AEBP, por encima de 450 °C AEBP, por encima de 500 °C AEBP, o por encima de 550 °C AEBP; y/o
 45 (iii) una fracción del producto que tiene un punto de ebullición en el intervalo de: intervalo de ebullición de la nafta, intervalo de ebullición de la nafta pesada, intervalo de ebullición del queroseno, intervalo de ebullición del diésel, intervalo de ebullición del gasóleo pesado, o intervalo de ebullición del gasóleo al vacío, y combustión de la fracción de nafta separada para proporcionar calor para repetir el método.
- 50 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la mezcla de reacción comprende un catalizador complementario seleccionado del grupo que consiste en: un catalizador base, un catalizador ácido, un catalizador de cambio de agua-gas, un catalizador de aluminio-silicato, un catalizador de sulfuro, y cualquiera de sus combinaciones, en donde el catalizador complementario no se deriva de ningún otro componente de la mezcla de reacción o de la pared del recipiente de un aparato reactor, y no se forma en el lugar durante el método.
- 55 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde:
- 60 (i) el catalizador complementario se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, formiato de potasio, una sal de hierro, o cualquiera de sus combinaciones; y/o
 (ii) el catalizador complementario se añade a la mezcla de reacción después de que la mezcla de reacción haya alcanzado dicha temperatura de reacción, o después de que la mezcla de reacción haya alcanzado dicha temperatura de reacción y dicha presión de reacción.
- 65 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde:

- 5 (i) la mezcla de reacción antes de dicho tratamiento comprende menos del 10 % en peso, menos del 5 % en peso, menos del 4 % en peso, menos del 3 % en peso, menos del 2 % en peso, o menos del 1 % en peso de: materia lignocelulósica, carbón, coque, turba, querógeno, arena de alquitrán, esquisto bituminoso, alquitrán de esquisto, asfalto, asphaltino, betún natural, o arena bituminosa y, opcionalmente, en donde dicho material lignocelulósico comprende más del 5 % en peso de lignina, más del 10 % en peso de lignina, más del 15 % en peso de lignina, más del 20 % en peso de lignina, más del 25 % en peso de lignina, más del 30 % en peso de lignina, más del 35 % en peso de lignina, más del 40 % en peso de lignina, más del 45 % en peso de lignina o más del 50 % en peso de lignina; o
- 10 (ii) la mezcla de reacción antes de dicho tratamiento no comprende materia lignocelulósica, carbón, coque, turba, querógeno, arena de alquitrán, esquisto bituminoso, alquitrán de esquisto, asfalto, asphaltino, betún natural o arena bituminosa.

16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el material polimérico es plástico.

15

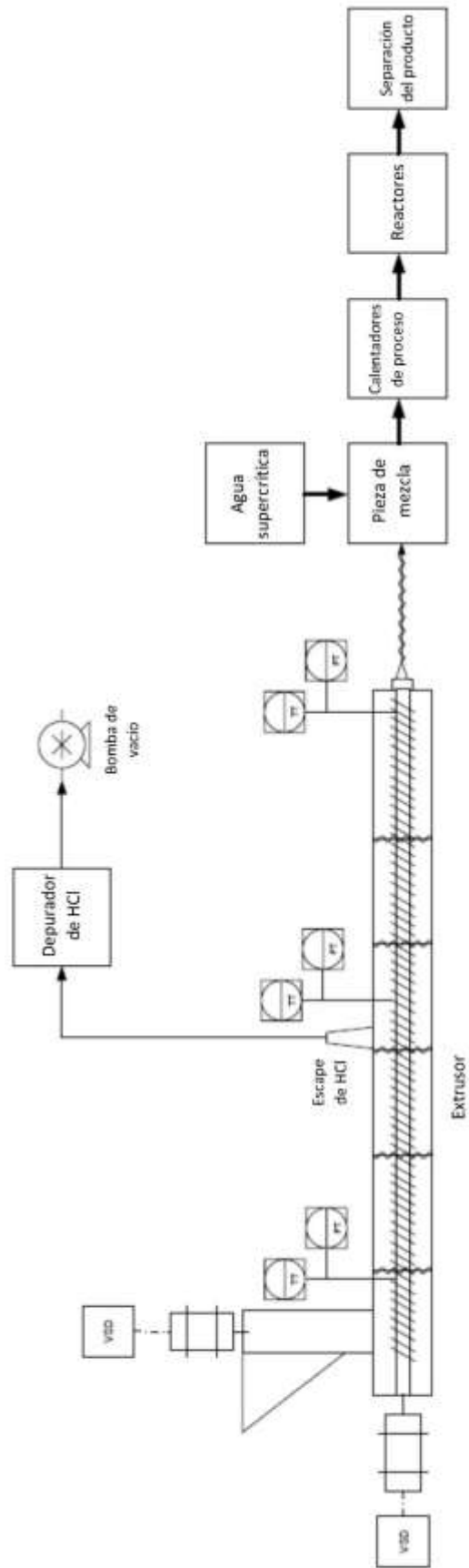
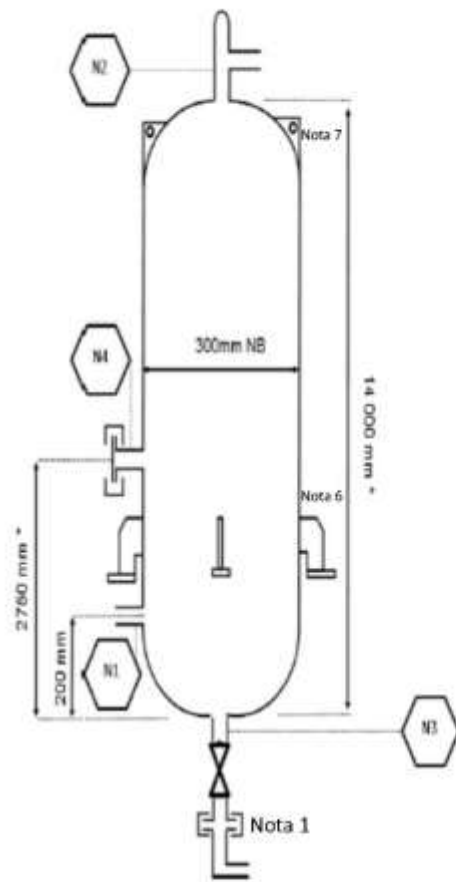


FIGURA 2

A



B

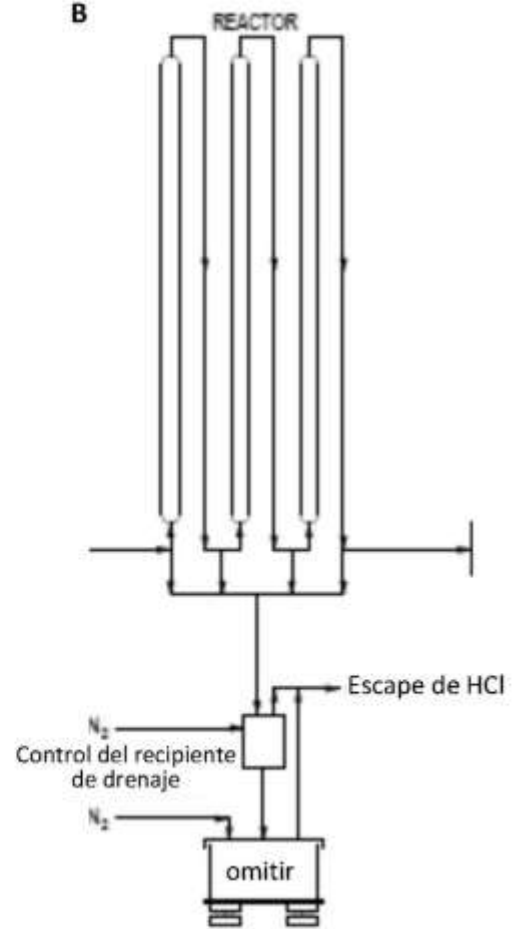


FIGURA 3

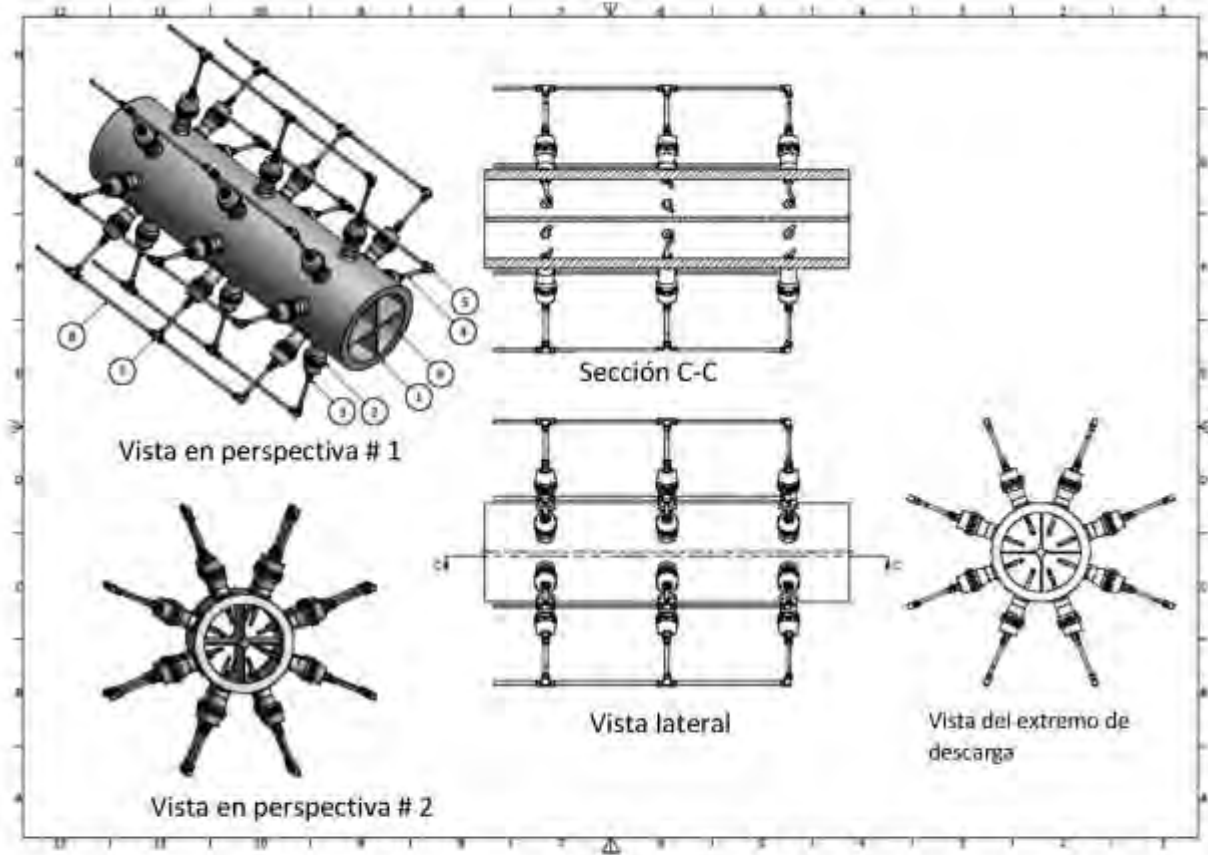
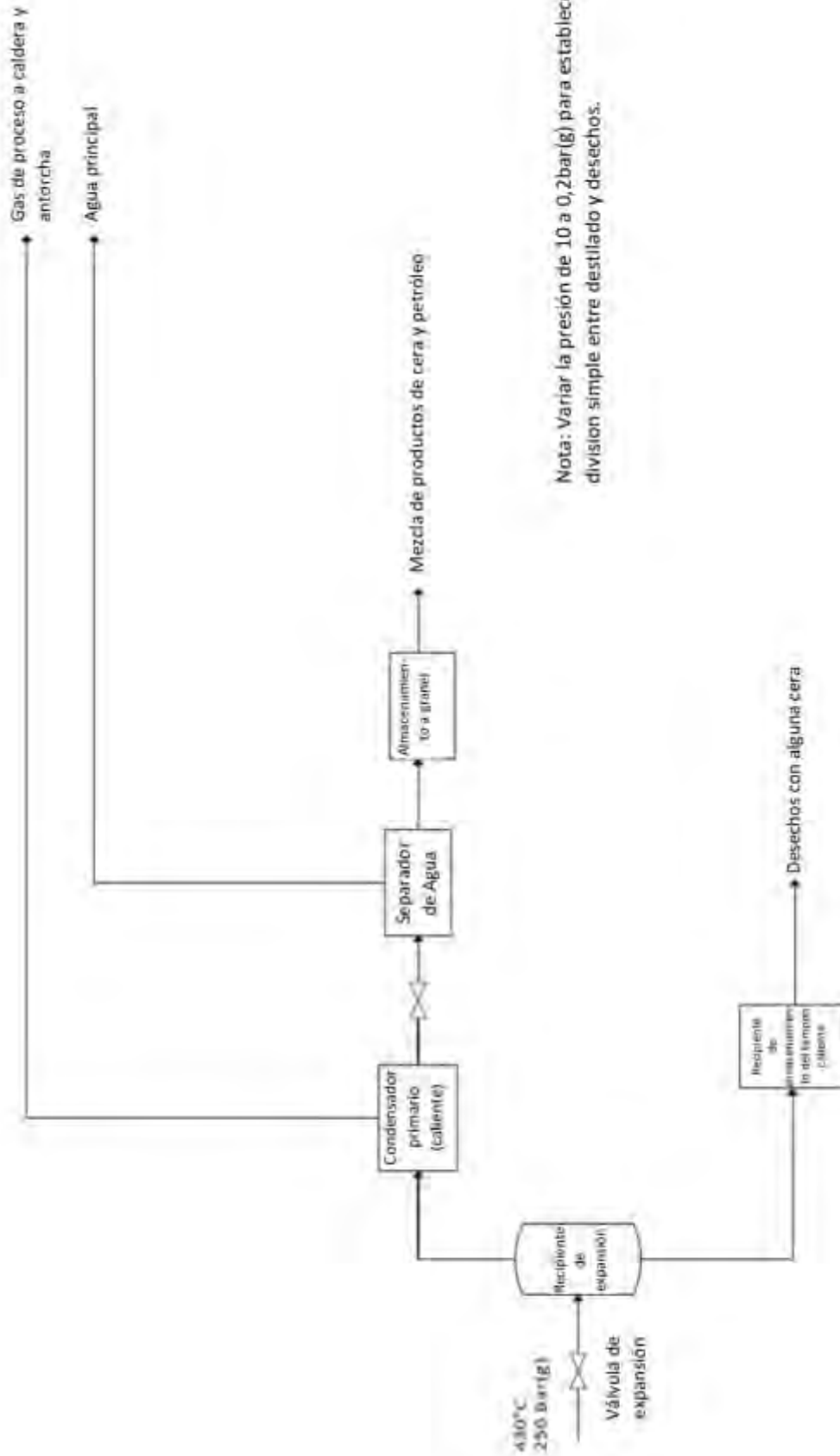


FIGURA 4



Nota: Variar la presión de 10 a 0,2 bar(g) para establecer una división simple entre destilado y desechos.

FIGURA 5

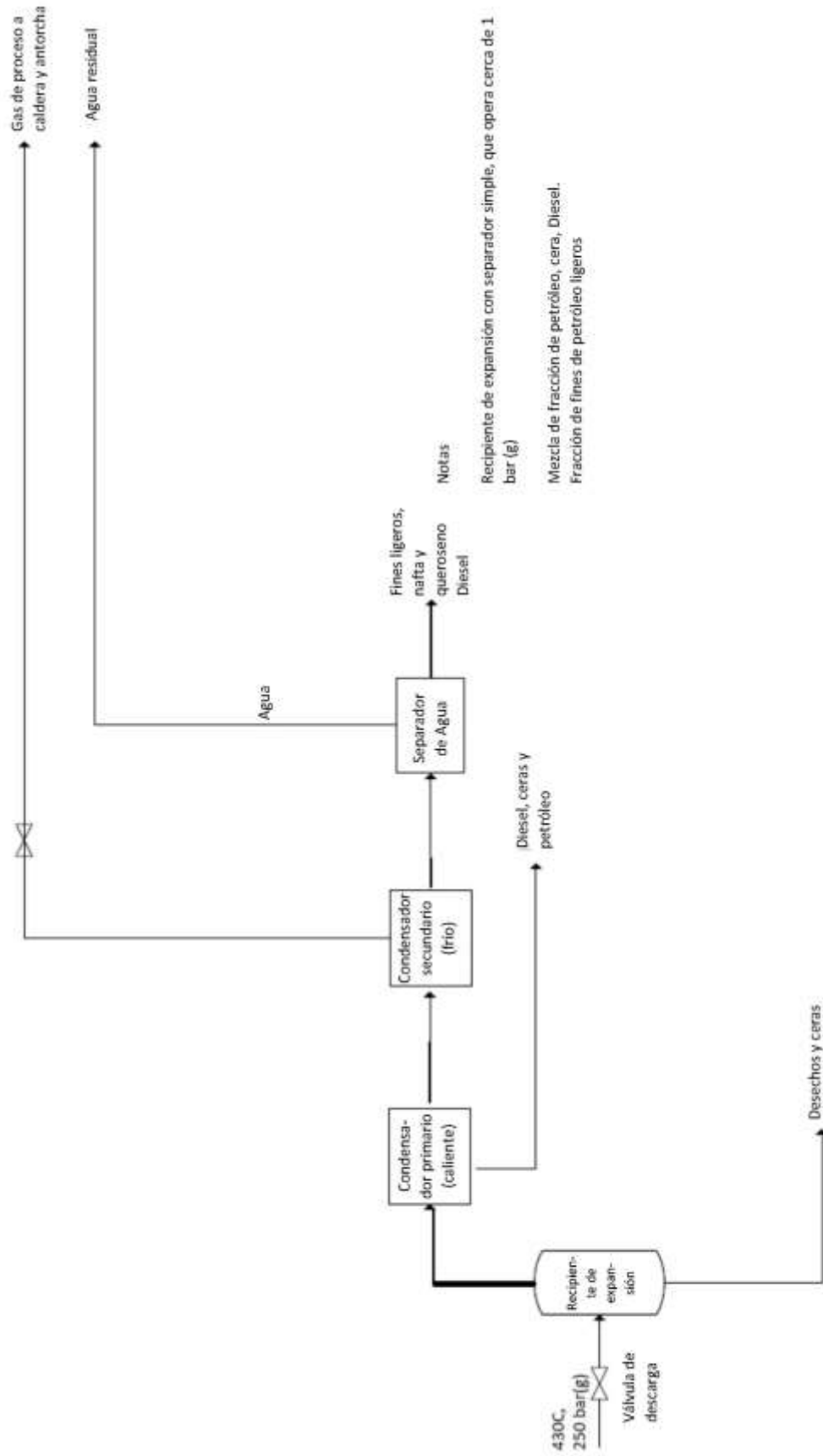
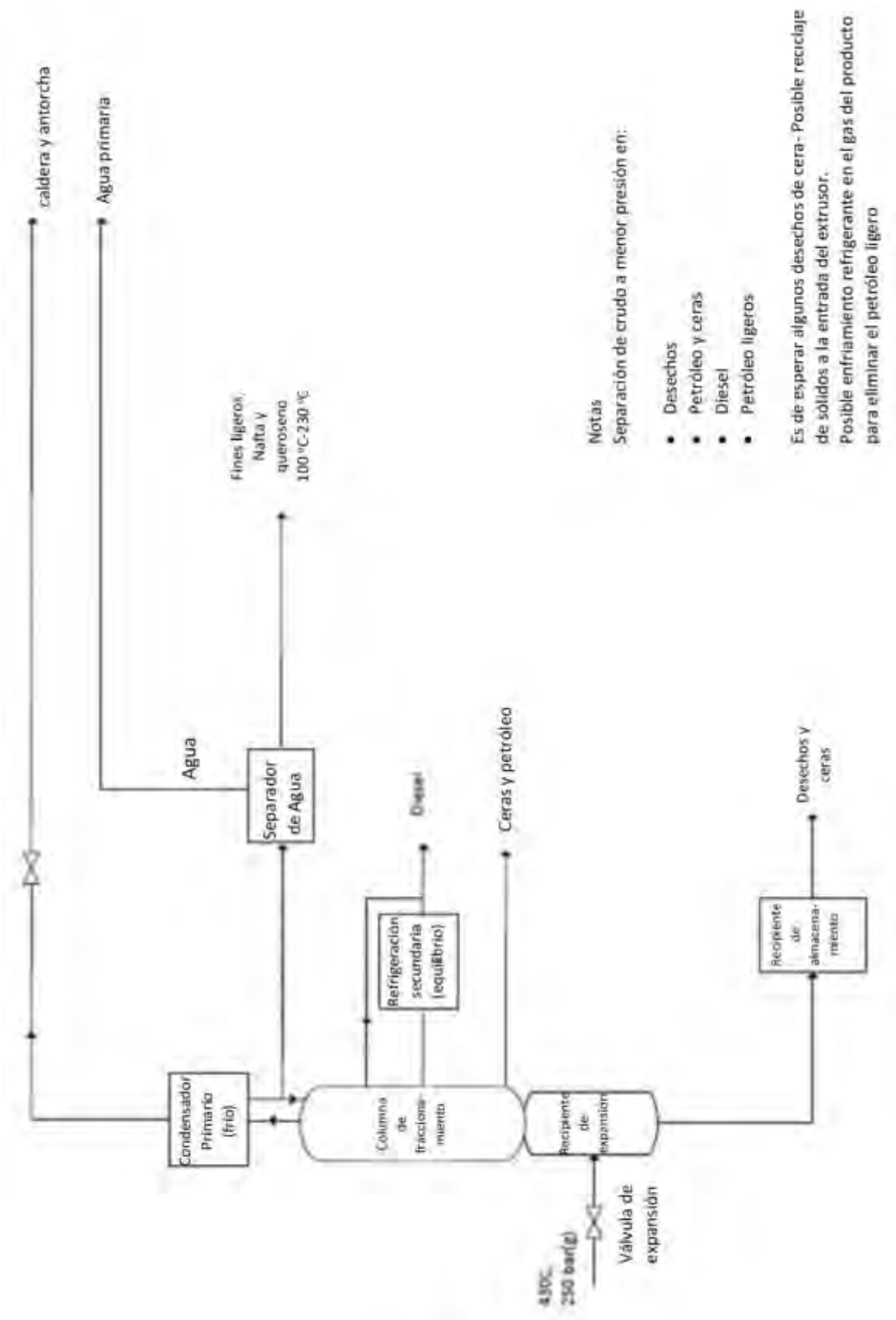


FIGURA 6

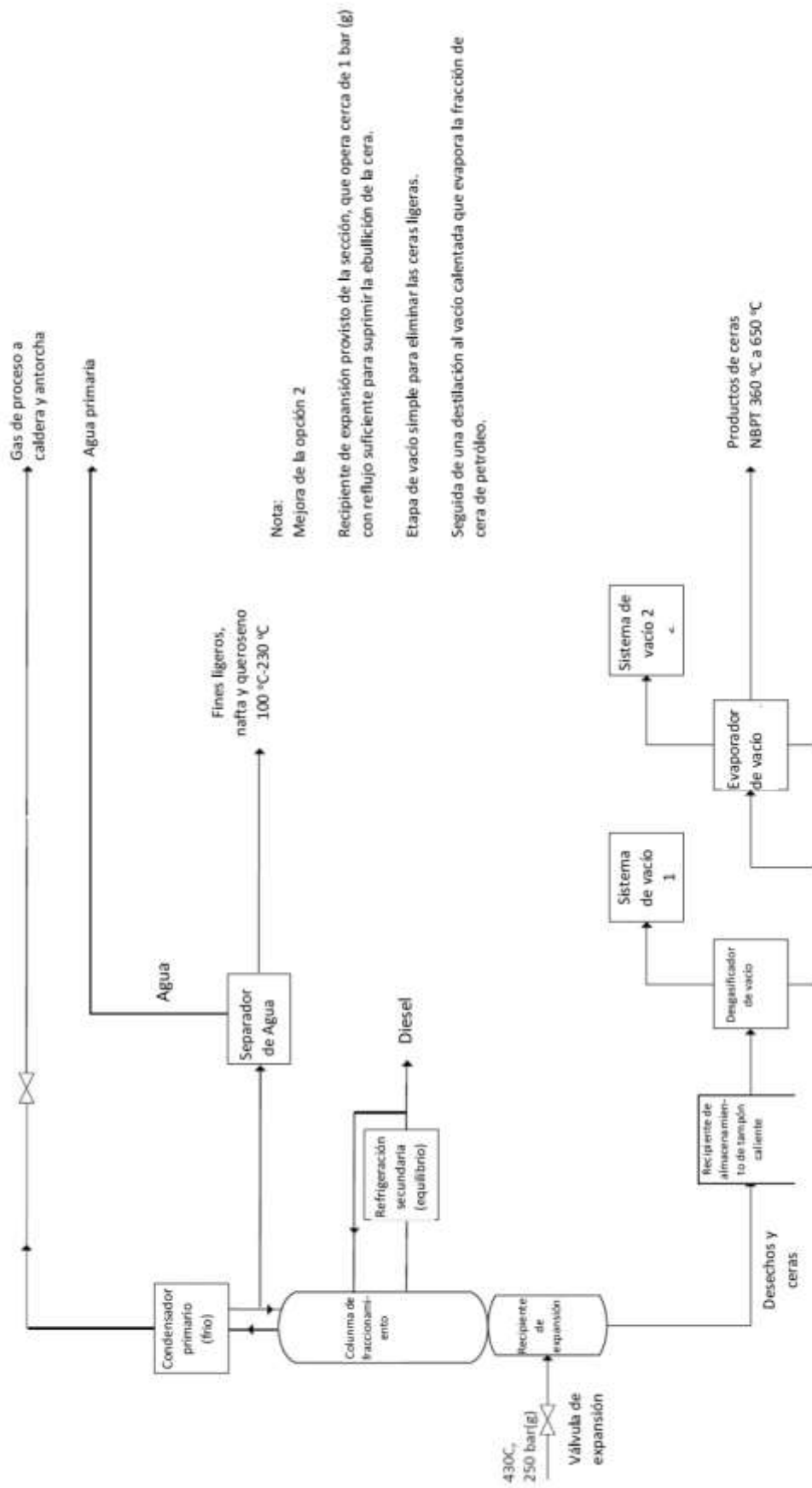


Notas
 Separación de crudo a menor presión en:

- Desechos
- Petróleo y ceras
- Diesel
- Petróleo ligeros

Es de esperar algunos desechos de cera- Posible reciclaje de sólidos a la entrada del extrusor.
 Posible enfriamiento refrigerante en el gas del producto para eliminar el petróleo ligero

FIGURA 7



Nota:
Mejora de la opción 2

Recipiente de expansión provisto de la sección, que opera cerca de 1 bar (g) con reflujo suficiente para suprimir la ebullición de la cera.

Etapas de vacío simple para eliminar las ceras ligeras.

Seguida de una destilación al vacío calentada que evapora la fracción de cera de petróleo.

FIGURA 8

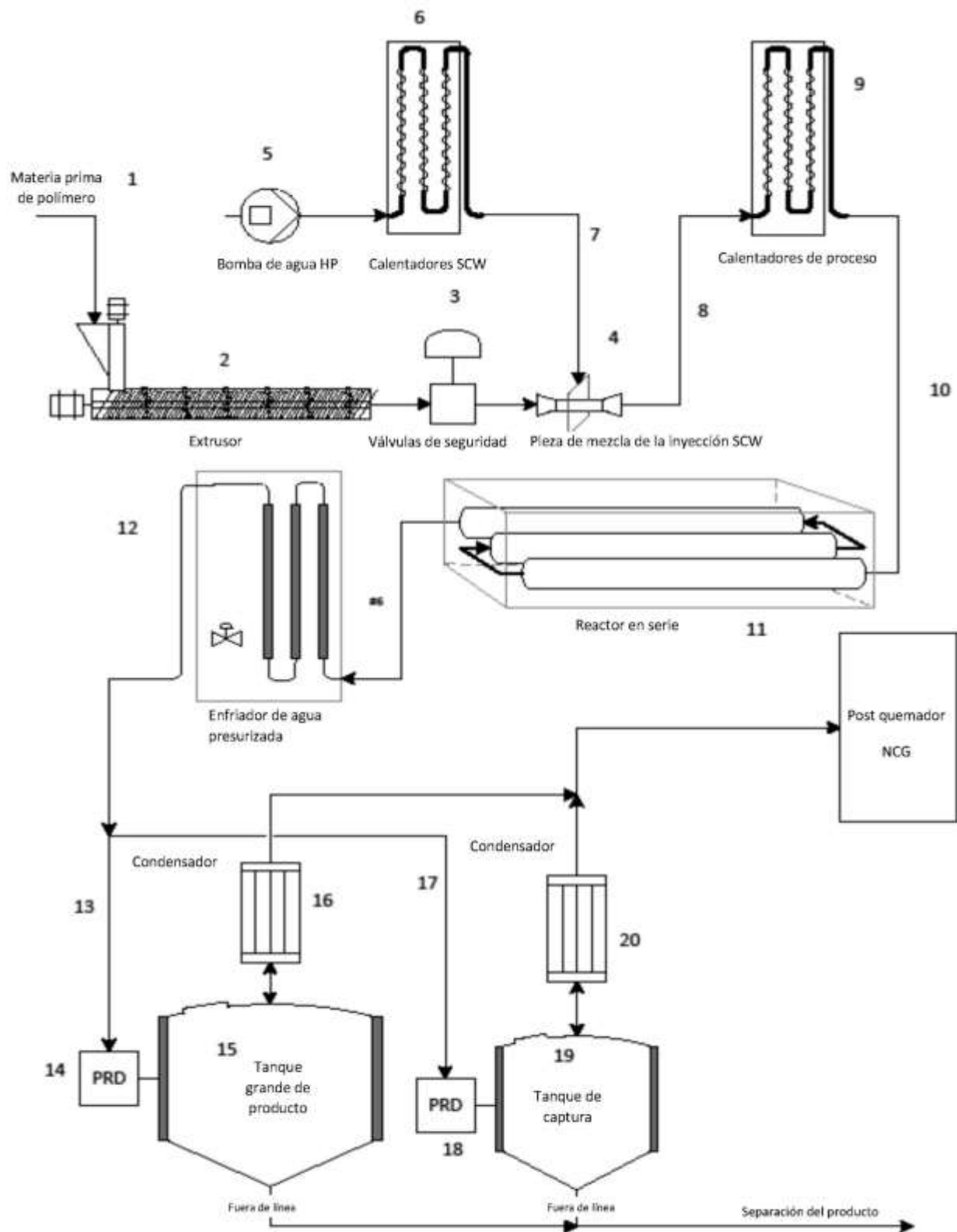


FIGURA 9

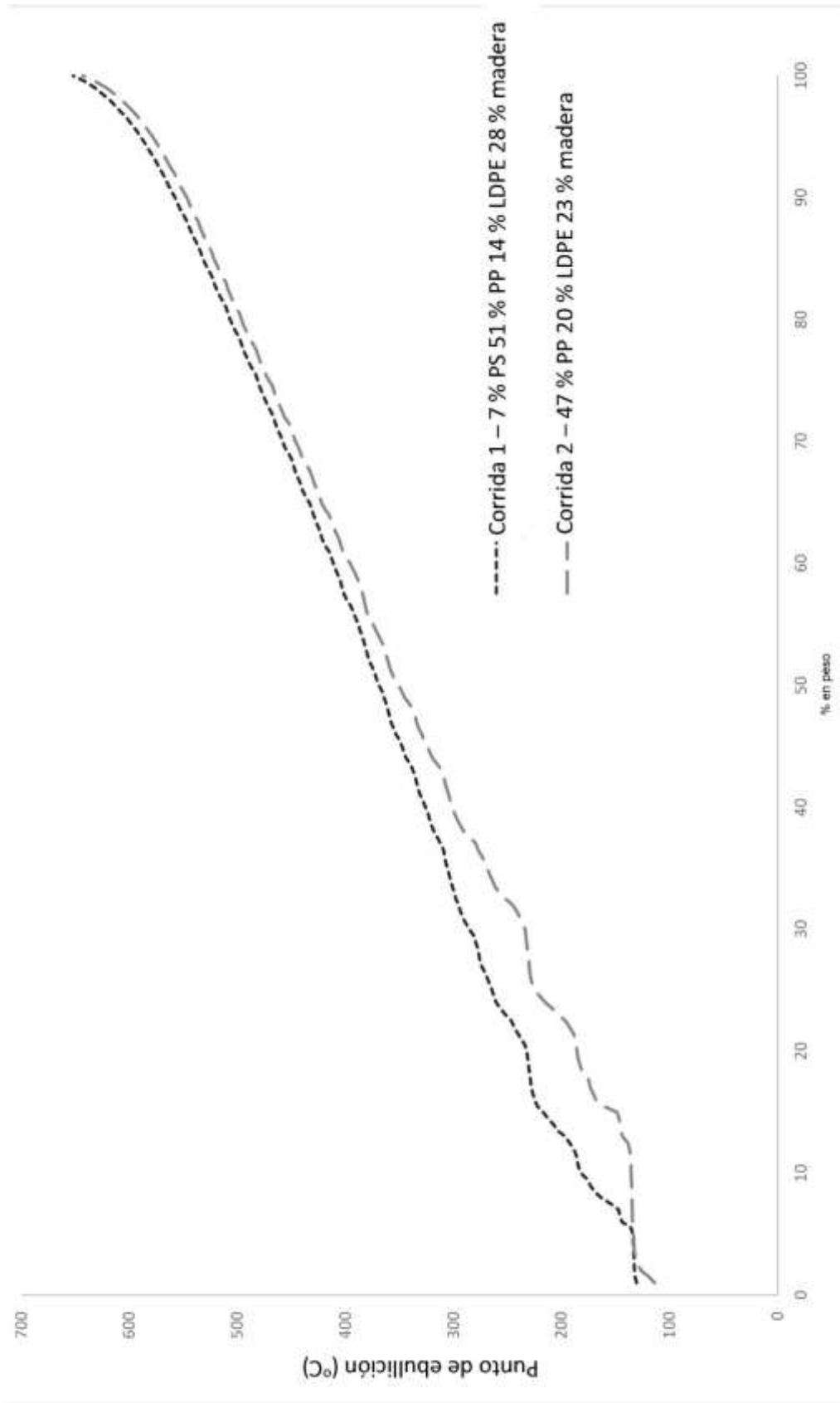


FIGURA 11

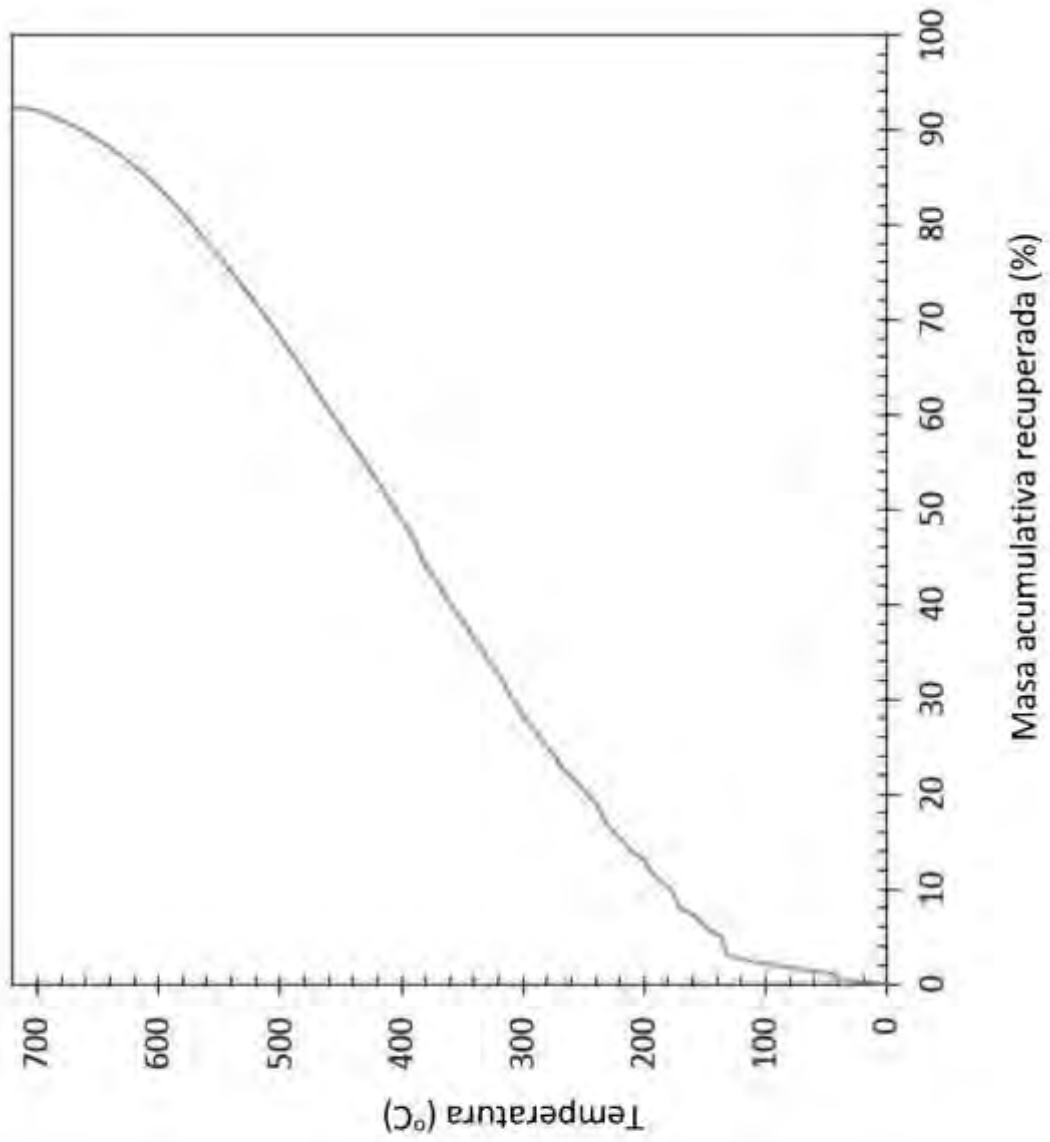


FIGURA 12

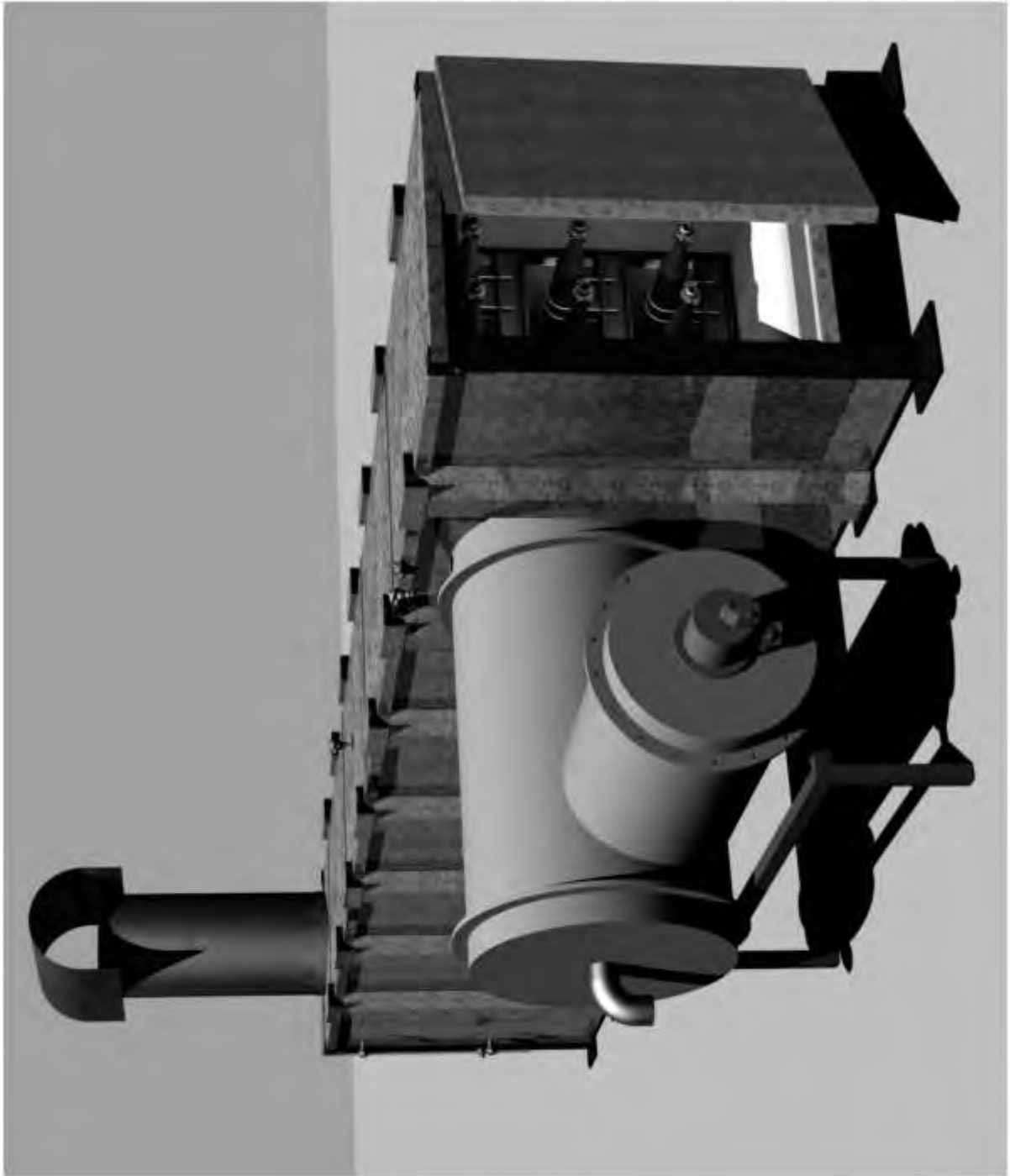


FIGURA 13

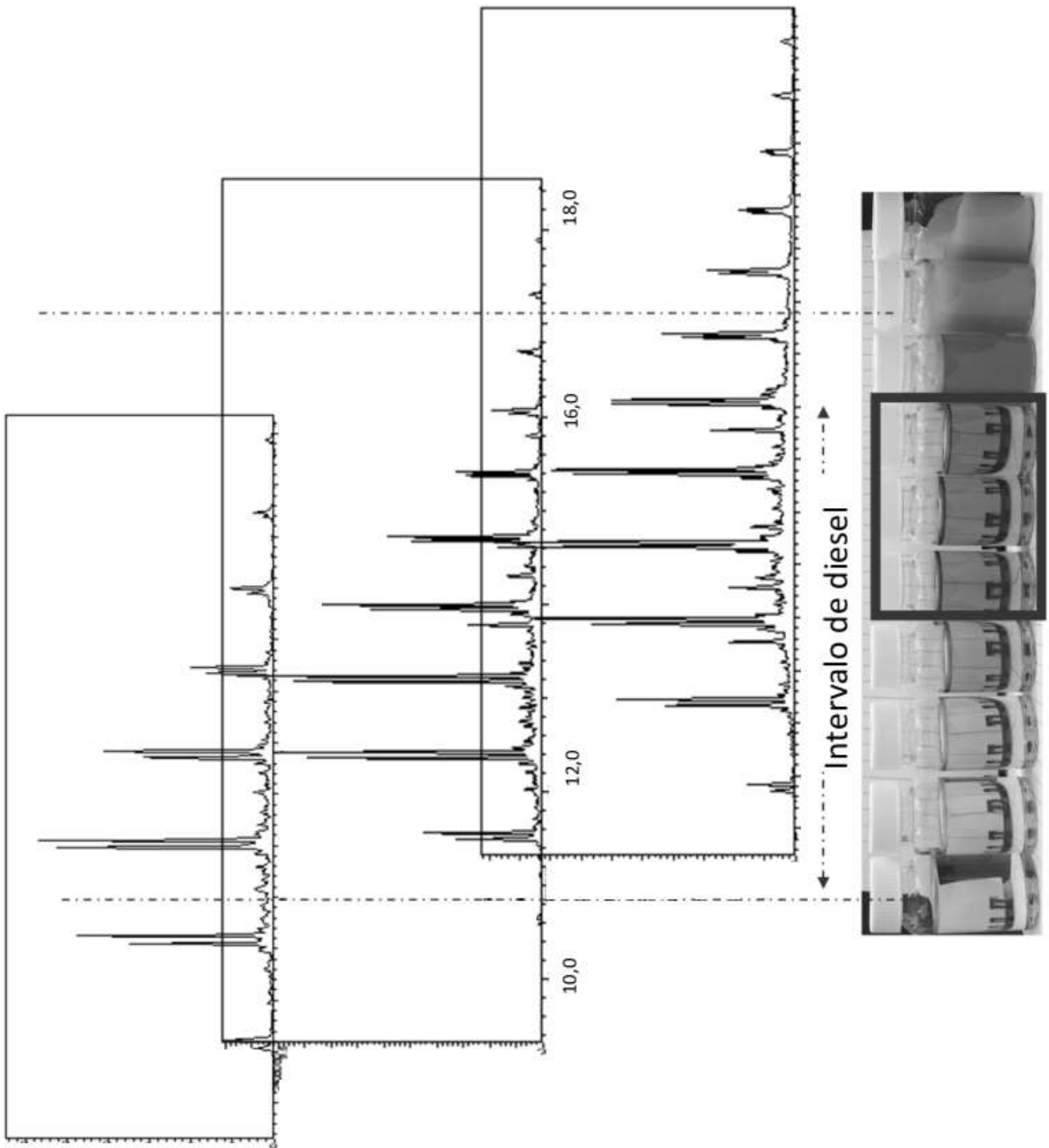


FIGURA 14

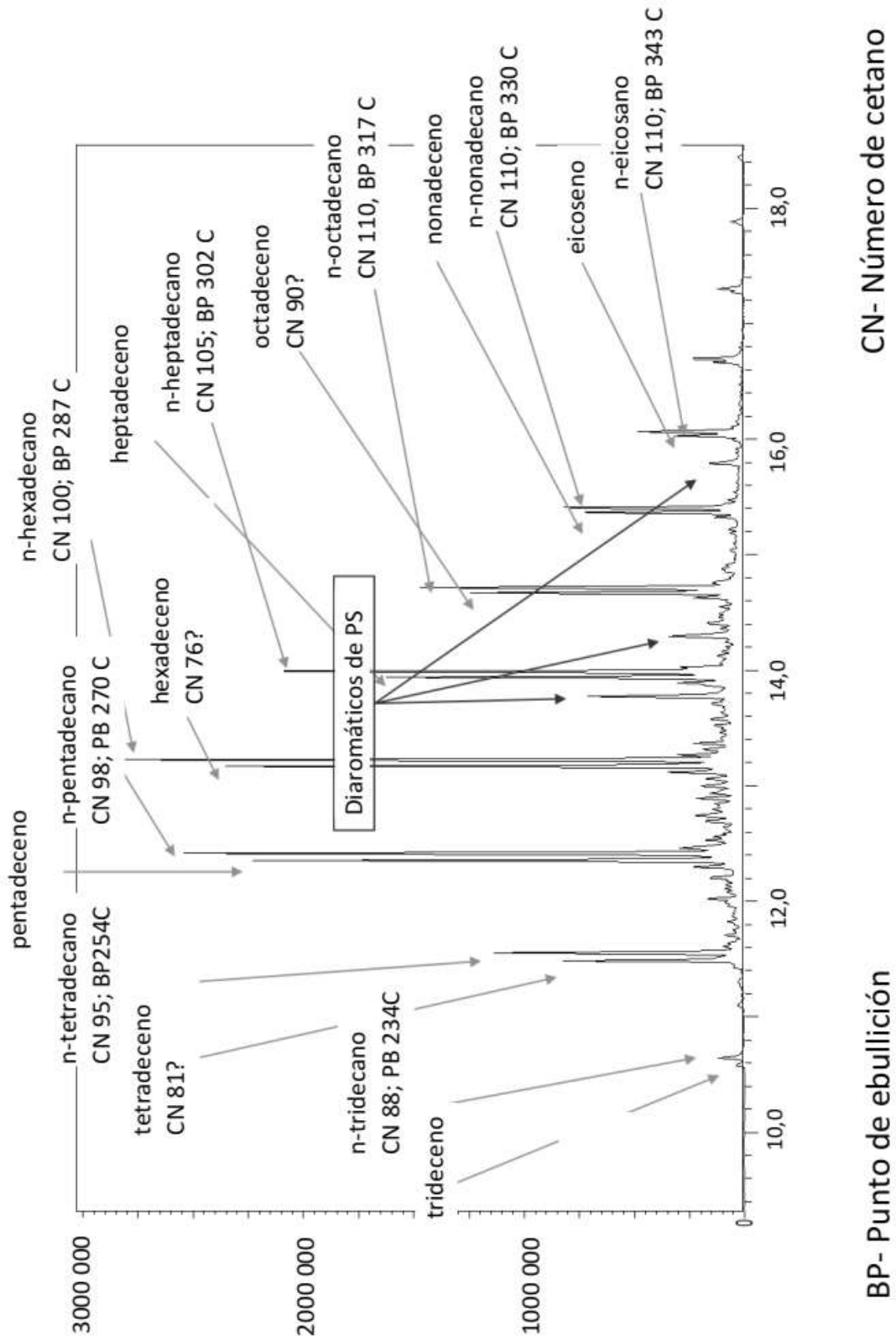


FIGURA 15

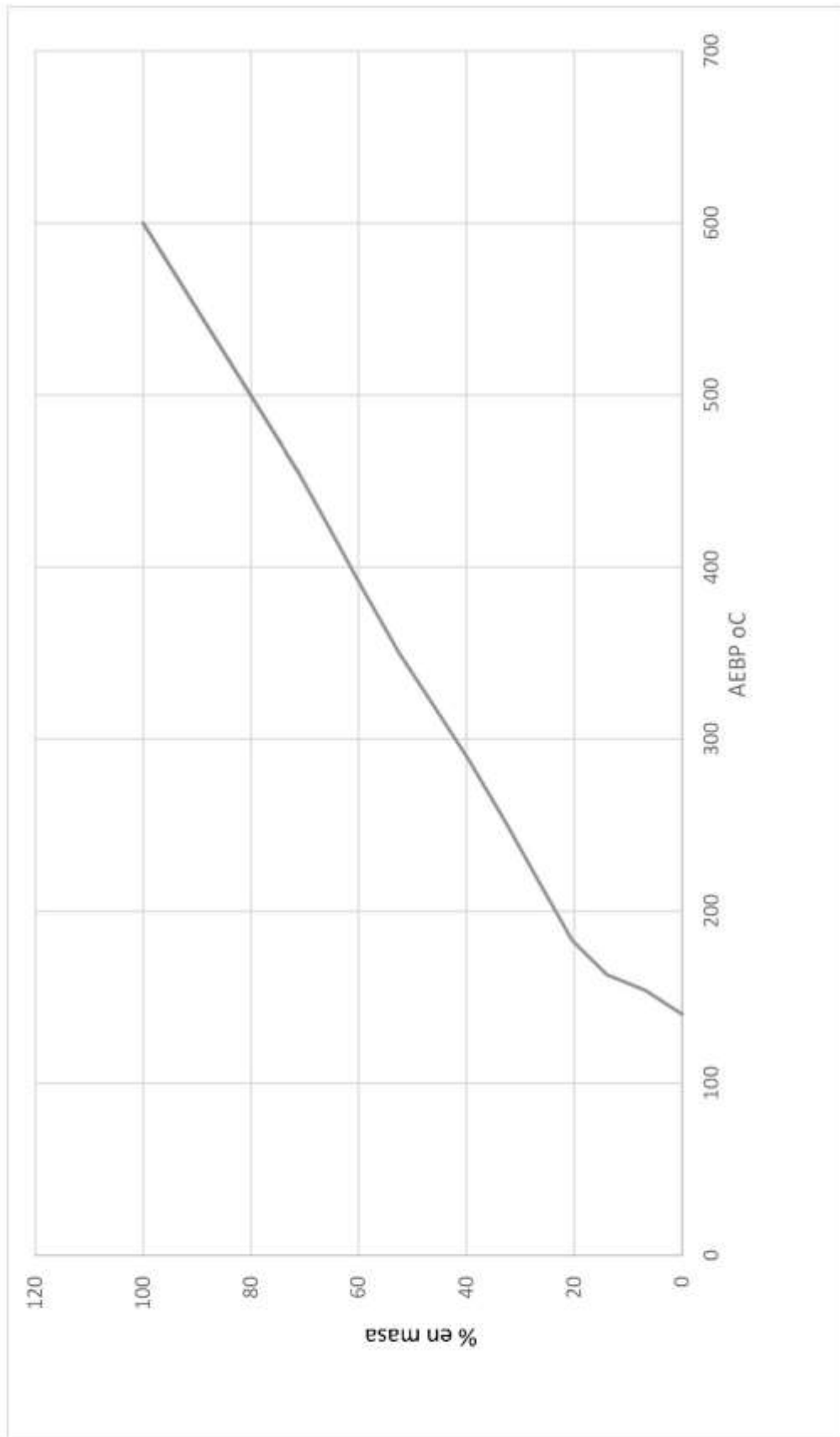


FIGURA 16

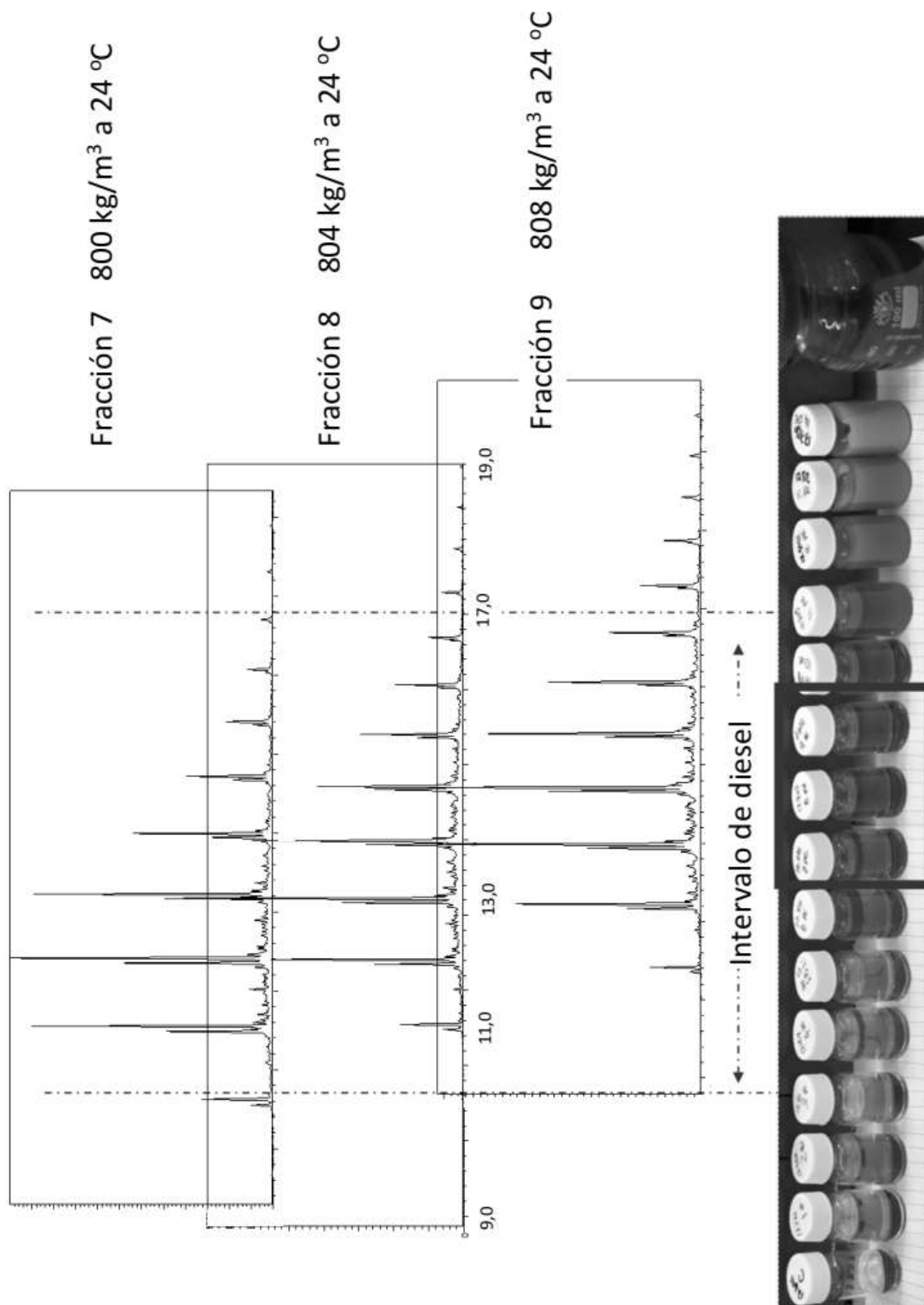


FIGURA 17

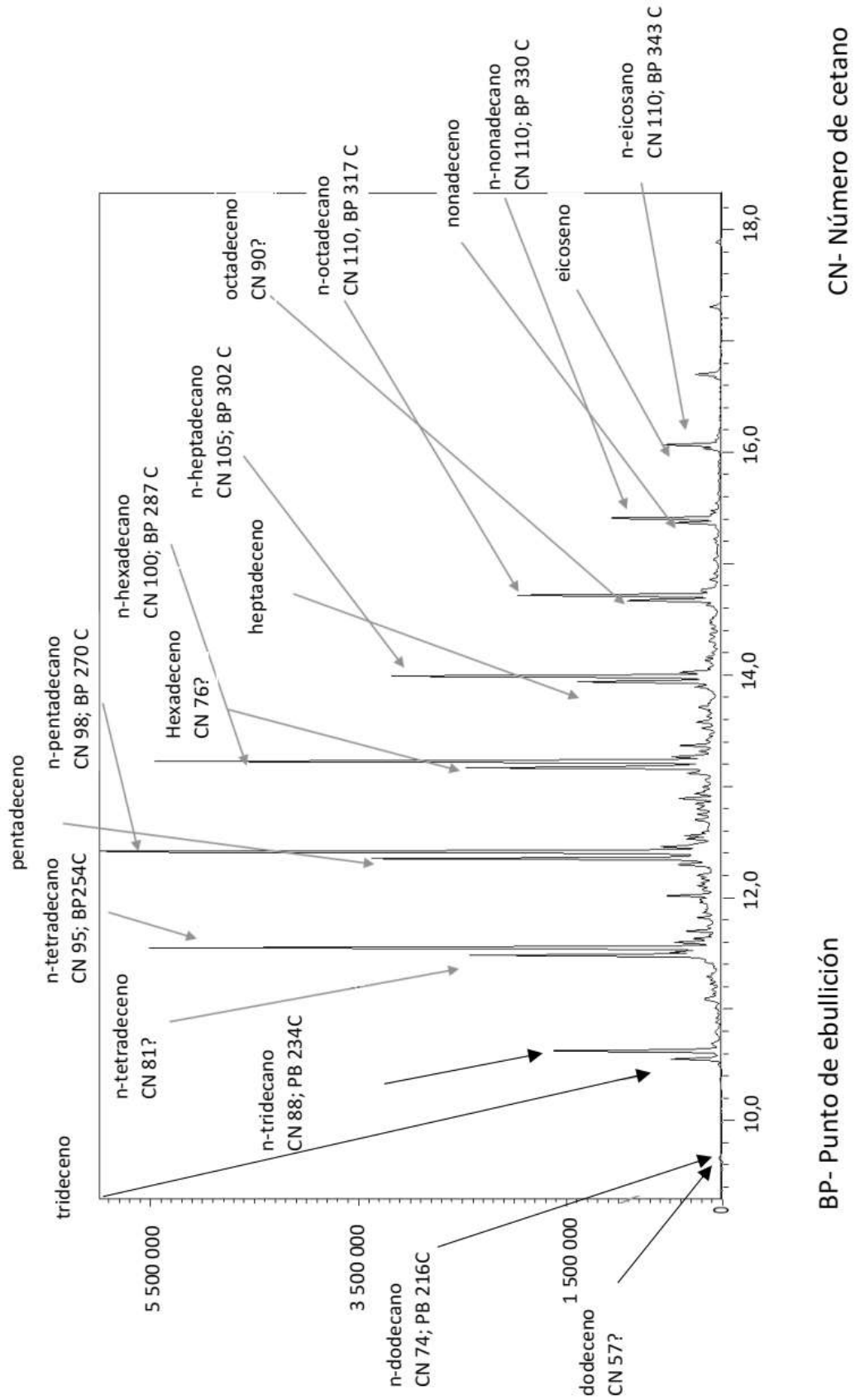


FIGURA 18

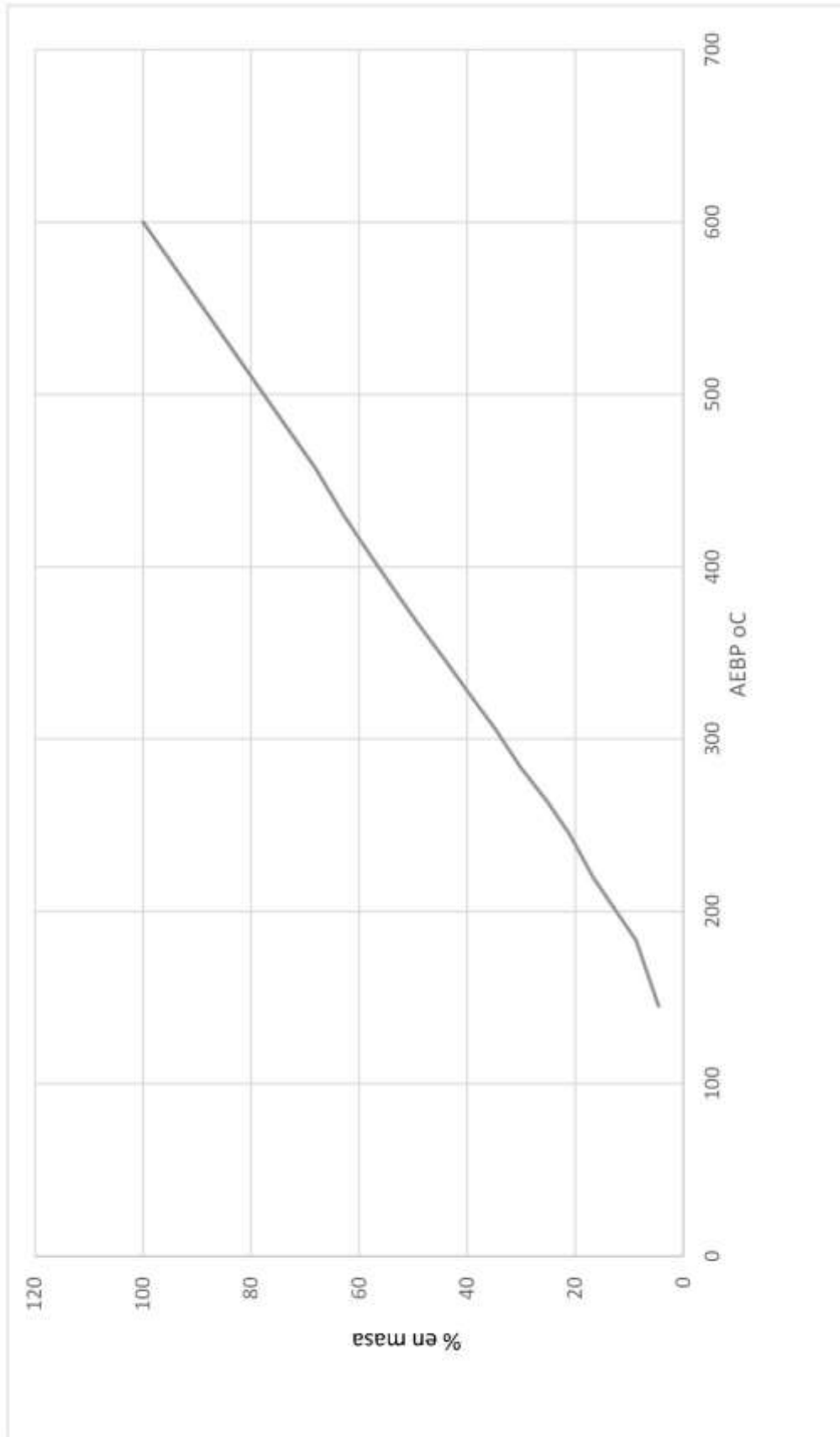
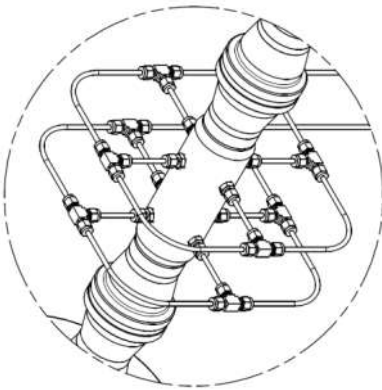
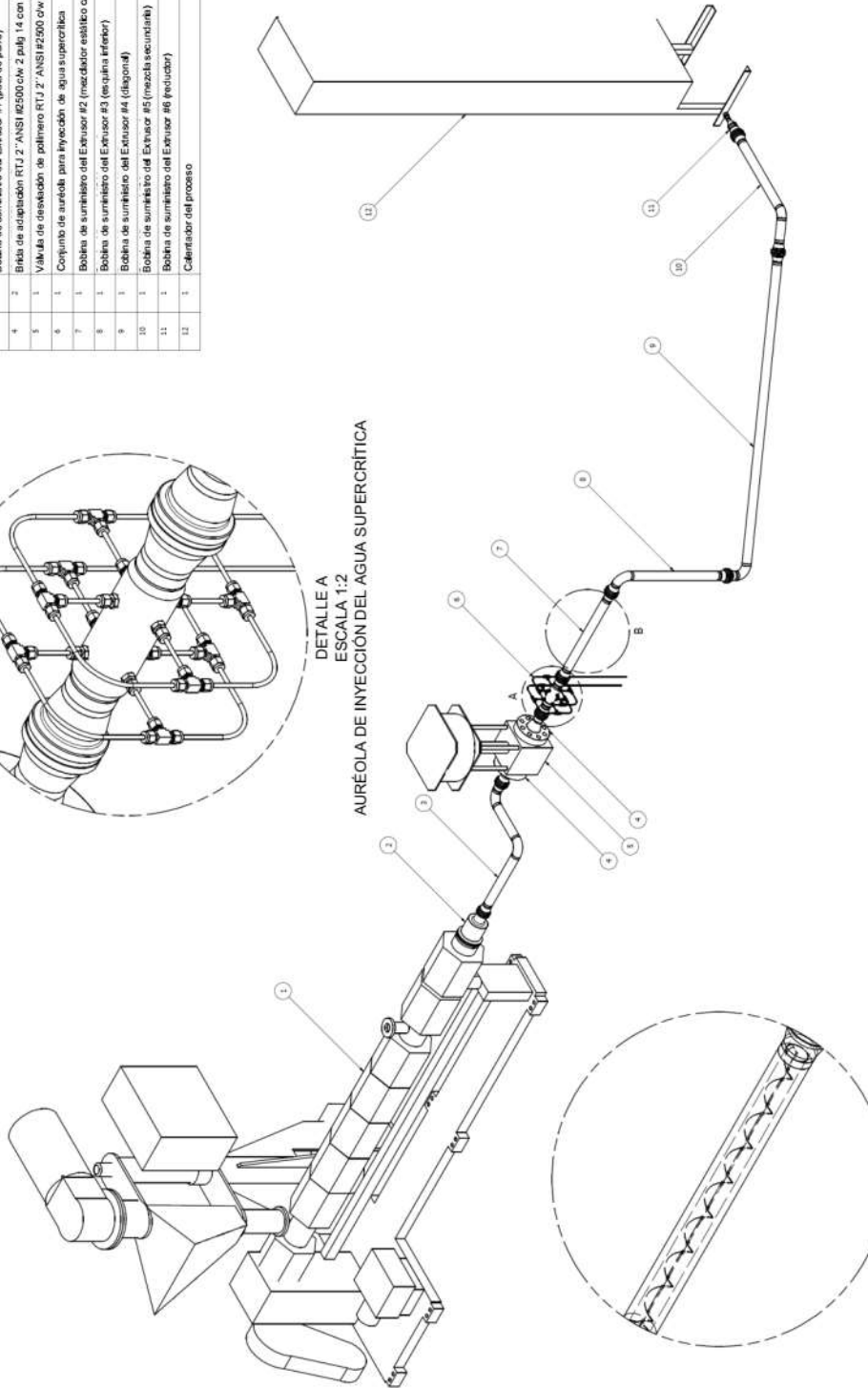


FIGURA 19

LISTA DE PARTES DESCRIPCION	
ARTICULO	QNTD
1	1
2	1
3	1
4	2
5	1
6	1
7	1
8	1
9	1
10	1
11	1
12	1



DETALLE A
ESCALA 1:2
AURÉOLA DE INYECCIÓN DEL AGUA SUPERCRÍTICA



DETALLE B
ESCALA 1:3
CONJUNTO MEZCLADOR ESTÁTICO

FIGURA 20

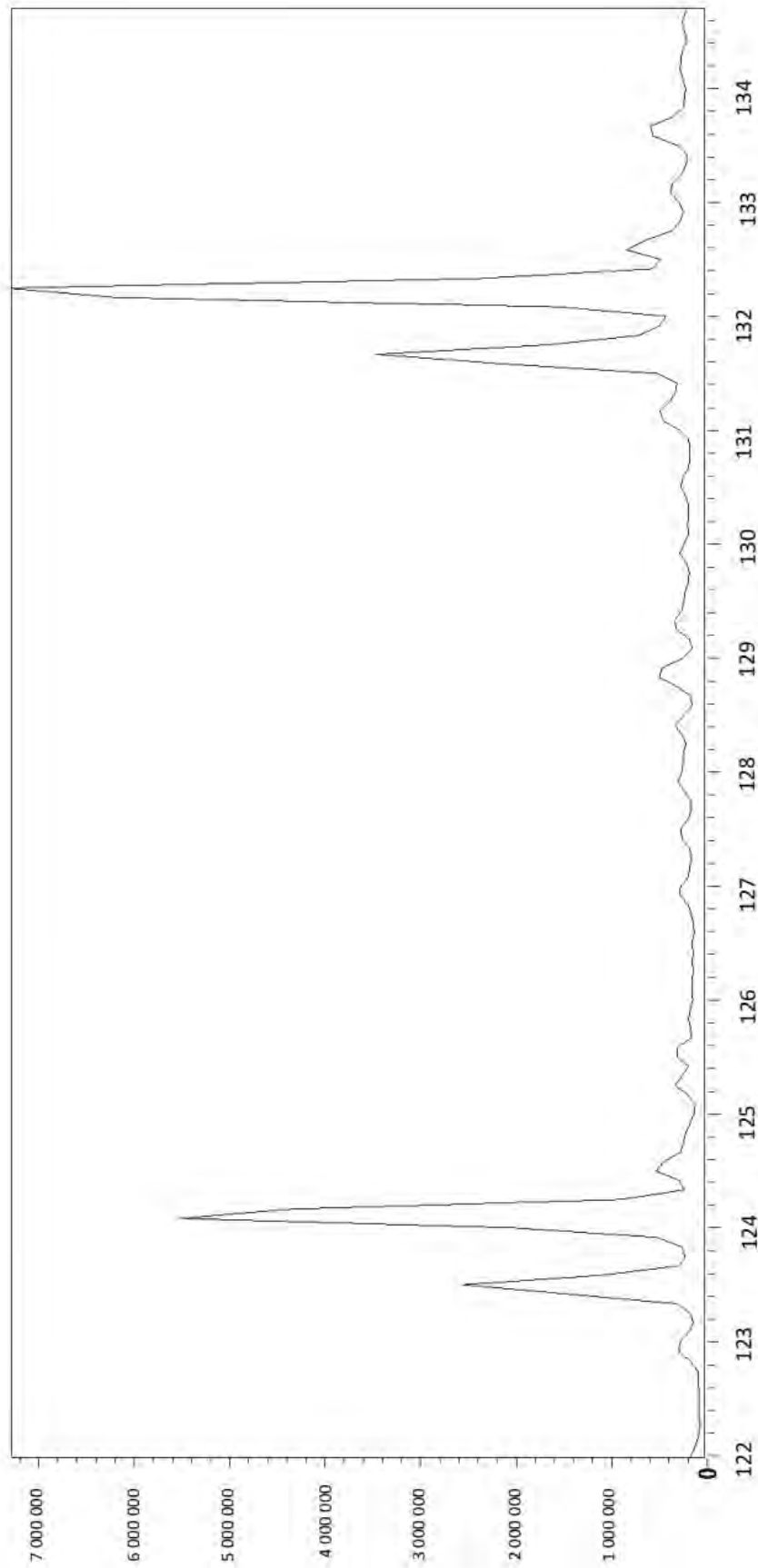


FIGURA 21