

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 575**

51 Int. Cl.:

B01D 5/00	(2006.01)
B01D 53/00	(2006.01)
C10G 1/10	(2006.01)
F28F 19/00	(2006.01)
C10K 1/04	(2006.01)
C10B 53/07	(2006.01)
C10G 75/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2020 PCT/FI2020/050369**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2020 WO20249853**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2020 E 20822331 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3946667**

54 Título: **Método para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos**

30 Prioridad:

10.06.2019 FI 20195493

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

16.10.2024

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**KURKIJÄRVI, ANTTI;
LEHTINEN, HANNU;
KORHONEN, ESA;
MATILAINEN, MIKKO y
NYSTRÖM, MAX**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 982 575 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 procesar gas de pirólisis de residuos plásticos

5 **Campo**

La presente invención se refiere a métodos para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos, en particular métodos en donde se evita la obstrucción de los sistemas utilizados en el método.

10 **Antecedentes**

En todo el mundo se produce una cantidad importante de residuos plásticos. Por ejemplo, los residuos plásticos sólidos municipales comprenden normalmente polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y tereftalato de polietileno (PET). Se trata de una materia prima abundante que podría utilizarse como alimentación alternativa para refinerías y como plataforma para nuevos plásticos y productos químicos. Sin embargo, el plástico sólido no es una materia prima adecuada como tal, primero hay que licuarlo. El rendimiento y la composición de los productos están influenciados principalmente por el tipo de plástico y las condiciones del proceso (Williams *et al.* Energy & Fuels, 1999, 13, 188-196).

El procesamiento de residuos de plástico se lleva a cabo en sistemas de reciclaje químico y se basa en sistemas térmicos, reacciones pirolíticas para descomponer los polímeros plásticos largos en productos más cortos, la mayoría de los cuales son líquidos. Se sabe que la mezcla gaseosa de productos de la pirólisis plástica obstruye y ensucia las superficies, tuberías y equipos. En parte esto se debe a que algunos de los productos de la reacción son componentes cerosos pesados que se depositan sobre las superficies, pero también son comunes el alquitrán carbonizado y depósitos de tipo coque más sólidos. Los componentes cerosos y el alquitrán son especialmente problemáticos en las superficies de enfriamiento de los intercambiadores de calor utilizados para condensar la mezcla de reacción, pero el coque puede depositarse en cualquier parte del equipo. Estos causan dos problemas principales. En primer lugar, los depósitos actúan como aislante reduciendo la transferencia de calor en los intercambiadores de calor. En segundo lugar, los depósitos eventualmente obstruirán el intercambiador de calor, impidiendo cualquier flujo a través de él. Por lo tanto, si se utilizan intercambiadores de calor tradicionales para condensar el gas de pirólisis, entonces es necesario duplicar el equipo: mientras uno está en funcionamiento, el otro se encuentra en mantenimiento y limpieza. Esto es caro y requiere mucha mano de obra.

Este problema se solucionó antes de utilizar condensadores de contacto directo. Sin embargo, los condensadores en pulverizador, por ejemplo, presentan una eficacia de separación relativamente baja y no ofrecen protección contra los depósitos de coque. Además, el reciclaje del líquido utilizado en estos condensadores requiere una retención de líquido que tiene dos inconvenientes principales. En primer lugar, aumenta significativamente la carga de fuego del aparato ya que hay un depósito de mezcla de productos de pirólisis caliente en el circuito de reciclaje. En segundo lugar, el tiempo de residencia relativamente largo de este depósito de líquido expone el líquido a reacciones térmicas adicionales, reduciendo potencialmente la calidad del producto y provocando incrustaciones en el equipo.

El documento EP3031881A1 divulga un método para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos. El método comprende la purificación previa del gas de pirólisis residual pasándolo a una cámara de recogida para eliminar los carbonizados, seguido del paso a través de un ciclón para eliminar partículas más grandes de impurezas sólidas. El gas de pirólisis de residuos plásticos prepurificado se purifica a continuación de las partículas restantes y fracciones de petróleo pesado rociando el gas prepurificado a una temperatura de aproximadamente 400-500 °C con aceite que tiene una temperatura de aproximadamente 70-110 °C. La aspersión se realiza p. ej., mediante el uso de un depurador Venturi.

El documento US2003047437A1 divulga un proceso para la pirólisis de residuos plásticos para producir aceites de hidrocarburos. El proceso comprende la pirolización de residuos plásticos para formar aceites de hidrocarburos, la separación gravitacional de los productos gaseosos de la pirólisis, la inactivación de los productos de pirólisis gaseosos separados mediante productos de pirólisis líquidos previamente enfriados y el suministro de la mezcla formada a una columna de fraccionamiento para el posterior enfriamiento y fraccionamiento de fracciones gaseosas y líquidas. El documento JPS4952172A divulga un método para procesar residuos de polímeros tales como gas de pirólisis de PVC. El método comprende alimentar polímero sintético a un horno, pulverizar el aceite usado en una torre depuradora para que el aceite intercambie calor con los productos gaseosos del horno separados en componentes volátiles y líquidos. Los productos gaseosos de la torre de separación líquido-gas se conducen a otra torre de separación y se recuperan como hidrocarburos gaseosos y líquidos.

El documento CN109603376A divulga un sistema para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos.

El documento JPH07 216363 divulga un método para tratar residuos plásticos que incluye el reformado de gas de pirólisis de residuos plásticos.

El documento US4.591.366 A divulga un método para tratar el gas de pirólisis de basura doméstica.

En consecuencia, todavía se necesitan métodos adicionales para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos en los que se reduzca el riesgo de obstrucción del sistema utilizado en el proceso.

5 Sumario

A continuación se presenta un sumario simplificado para proporcionar una comprensión básica de algunos aspectos de diversas realizaciones de la invención. El sumario no es una visión general extensa de la invención. No pretende identificar elementos claves ni críticos de la invención, ni limitar el alcance de la invención. El siguiente sumario presenta simplemente algunos conceptos de la invención de una forma simplificada como preludeo a la descripción más detallada de las realizaciones ilustrativas de la invención.

Se observó que cuando la mezcla de reacción gaseosa procedente de la pirólisis de residuos plásticos se mezclaba con el producto de pirólisis condensado enfriado, la parte con el punto de ebullición más alto de los gases de pirólisis se condensa suavemente a partir de la mezcla sin obstrucciones.

También se observó que podría evitarse la obstrucción por los productos de pirólisis de residuos plásticos pasando el producto de pirólisis gaseoso a un medio de condensación que funciona a una temperatura más baja que la temperatura de pirólisis, cuando se limpia y/o raspa cualquier material solidificante de las paredes internas de los medios de condensación.

De acuerdo con la invención, se proporciona un nuevo método para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos, comprendiendo el método

a) proporcionar

- una corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos en donde la temperatura de la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos es 300-650 °C, preferentemente 450-500 °C y
- una corriente de líquido hidrocarbonado en donde la temperatura de la corriente de líquido hidrocarbonado está por debajo de la temperatura de la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos,

b) mezclar en un medio de expulsión, la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos y la corriente de líquido hidrocarbonado para formar una mezcla,

c) expulsar a través de una boquilla pulverizadora, la mezcla a una cámara para producir una fracción condensada y una fracción gaseosa, y

d) separar la fracción gaseosa y la fracción condensada para producir una primera corriente de producto líquido y una corriente de producto gaseoso.

En las reivindicaciones dependientes adjuntas se describen varias realizaciones ilustrativas y no limitativas de la invención.

Las diferentes realizaciones ilustrativas y no limitativas de la invención y de los métodos de funcionamiento, junto con objetos y ventajas adicionales de los mismos, se entienden mejor a partir de la siguiente descripción de realizaciones a modo de ejemplo específicas cuando se leen junto con las figuras adjuntas.

Los verbos "comprender" e "incluir" se usan en el presente documento como limitaciones abiertas que no excluyen ni requieren la existencia de características no citadas. Las características citadas en las reivindicaciones dependientes se pueden combinar libremente entre sí, salvo que se especifique lo contrario. Asimismo, se ha de entender que el uso de "un" o "una", es decir, una forma singular, a lo largo de este documento no excluye una pluralidad.

Breve descripción de las figuras

Las realizaciones a modo de ejemplo y no limitativas de la invención y sus ventajas se explican con mayor detalle a continuación con referencia a la figura adjunta, en la cual

la figura 1 muestra un sistema a modo de ejemplo no limitativo para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción

La presente invención se refiere al procesamiento de gas de pirólisis de residuos plásticos de manera que se evite o al menos se alivie la obstrucción de un sistema usado en el método.

La figura 1 muestra un sistema 100 de ejemplo adecuado para su uso en un método de acuerdo con una realización de la presente invención. El método comprende introducir conjuntamente una corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos (A) y una corriente de líquido hidrocarbonado (B) en un medio de expulsión 101 para formar una mezcla (C). La temperatura de la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos es normalmente de 300 a 650 °C,

preferentemente 450-500 °C. La temperatura de la corriente de líquido hidrocarbonado está por debajo de la temperatura de la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos, generalmente de 100-300 °C, preferentemente 175-225 °C. Una temperatura de ejemplo de la corriente líquida hidrocarbonada es 200 °C. La mezcla adecuada asegurará un contacto completo entre las dos fases y el enfriamiento de los gases de reacción de modo que se condense la parte con el punto de ebullición más alto de los gases de reacción.

Después de la mezcla, la mezcla se dirige a través de una boquilla de pulverización 102 a una cámara 103 en donde se separan líquidos y gases, y se forma una fracción líquida (D1) condensada y una fracción gaseosa (E1). La cámara comprende salidas para gases y líquidos.

En consecuencia, a medida que la mezcla de reacción de pirólisis gaseosa se mezcla completamente con el líquido hidrocarbonado más frío antes de que entre en la cámara, se consigue un buen contacto entre la fase líquida y la fase gaseosa. Esto da como resultado un comportamiento de condensación mejorado más ideal y una separación más ideal. Además, dado que la mezcla se lleva a cabo en un medio de expulsión a través de una boquilla, el caudal es suficientemente alto para mantener los medios de expulsión libres de incrustaciones, sin dejar de poseer las mismas ventajas que otros condensadores de contacto directo. Un dispositivo de ejemplo que comprende medios de expulsión, una boquilla y una cámara son un depurador eyector Venturi. La relación de masa entre el líquido y el gas en la mezcla debe ser lo suficientemente alta para evitar un enfriamiento demasiado fuerte. La relación de masa es normalmente de 1-100, preferentemente 5-25. Una relación de masa de ejemplo es 12.

Cuando la mezcla se expulsa a través de la boquilla a la cámara, se forma una fase líquida y una fase gaseosa, y la fracción líquida y la fracción gaseosa se separan para producir la primera corriente de producto líquido (D1) y una corriente de producto gaseoso (E1).

De acuerdo con una realización preferida, se recircula una primera parte (D1a) de la primera corriente de producto líquido, p. ej., se bombea de regreso desde la cámara 103 al medio de expulsión 101 a través de una línea 104, y una segunda parte (D1b) de la primera corriente de producto líquido se extrae del proceso a un medio colector 105 como un "producto pesado". El rendimiento y la composición del producto pesado dependen principalmente de la naturaleza del residuo plástico, las condiciones de pirólisis y la temperatura de condensación.

Para evitar bloqueos, la línea 104 y, por lo tanto, también la primera parte de la primera corriente de productos líquidos en la misma se mantiene preferentemente a temperaturas superiores a 100 °C, más preferentemente entre 150 °C y 250 °C. El intervalo de temperatura deseado se puede obtener aislando la línea y/o usando uno o más medios de calentamiento. Una temperatura de ejemplo de la primera parte de la primera corriente de producto líquido es 200 °C.

De acuerdo con una realización preferida, la fracción gaseosa, es decir, la corriente de producto gaseoso (E1) se dirige desde la cámara 103 a través de una línea 106 hasta un medio de condensación 107. El medio de condensación es normalmente un intercambiador de calor tradicional. De acuerdo con una realización de ejemplo, la temperatura de la corriente de producto gaseoso se reduce en los medios de condensación de 107 a 10-50 °C, preferentemente a 20-40 °C. La refrigeración produce líquidos condensados y gases no condensables. No se espera ninguna incrustaciones u obstrucción dentro de la línea 106 ni en los medios de condensación 107 ya que se han eliminado la mayoría de los componentes pesados. El líquido condensado (D2) se separa de los gases no condensables (E2) para producir una segunda corriente de producto líquido, es decir, un producto ligero. Este puede transferirse a un medio colector tal como un tanque 108. El rendimiento y la composición del producto ligero dependen de la naturaleza del residuo plástico, las condiciones de pirólisis y las temperaturas de condensación. Los gases no condensables pueden dirigirse a la combustión o a uno o más medios colectores adicionales.

De acuerdo con la realización mostrada en la figura 1, el método comprende introducir conjuntamente una corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos y una corriente de líquido hidrocarbonado en un medio de expulsión. Con el fin de iniciar el proceso, el sistema se llena con un líquido de siembra. El líquido de siembra es normalmente gas de pirólisis de residuos plásticos condensado de un proceso anterior. Como alternativa, se puede utilizar otra composición líquida hidrocarbonada con propiedades similares. El objetivo es verificar que el sistema incluye suficiente material líquido hidrocarbonado para ser mezclado con la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos en los medios de expulsión al comienzo del proceso.

Parte experimental

El proceso se simuló con el software Aspen plus. El gas de pirólisis se modeló utilizando pseudocomponentes, que se estimaron utilizando la curva de destilación y la densidad medidas experimentalmente del aceite de pirólisis de plásticos brutos. La densidad utilizada fue 809,8 kg/m³, y la curva de destilación del punto de ebullición verdadero (TBP) se presenta en la tabla 1.

Tabla 1

masa recuperada (%)	temperatura (°C)
2	36,0
5	68,6
10	97,4
30	171,9
50	236,0
70	316,0
90	430,4
95	474,3
100	582,4

- Adicionalmente, la cantidad y composición de los extremos ligeros se estimaron a partir de la bibliografía (Williams *et al.*, Energy & Fuels, 1999, 13, 188-196; Williams *et al.*, Resources, Conservation and Recycling, 2007, 51, 754-769).
- 5 La relación de masa entre componentes ligeros y pseudocomponentes fue de 0,27 y la composición de los ligeros se presenta en la tabla 2.

Tabla 2

Producto ligero	% en peso
metano	36,3
eteno	2,2
etano	28,9
propeno	4,7
propano	19,9
buteno	1,5
butano	6,7

- 10 El modelo termodinámico utilizado en las simulaciones fue Braun K-10 y se supuso que existía una fase de separación ideal en los medios de expulsión.

Del reactor salió una corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos, que tiene una presión de 95 kPa(a), una temperatura de 500 °C, un peso molar promedio de 69,2 g/mol y un flujo másico de 20 kg/h.

- 15 Se permite que el gas de pirólisis entre en un eyector Venturi, donde entra en contacto con la corriente líquida hidrocarbonada recirculada. La relación de masa entre el líquido hidrocarbonado y el gas de pirólisis de residuos plásticos fue de aproximadamente 100. El eyector Venturi pulveriza la mezcla hacia una cámara de separación y los hidrocarburos pesados condensados se bombean a través de un intercambiador de calor de tubo y carcasa. Este intercambiador de calor se ajusta de modo que la temperatura de la mezcla resultante sea de 100 a 300 °C. Después
- 20 del intercambiador de calor, los hidrocarburos líquidos pesados se dividieron y en parte se recircularon de regreso al eyector Venturi y en parte se purgaron y recogieron.

- 25 Los gases no condensados salieron del tanque de separación a través de un desempañador y fueron dirigidos a un intercambiador de calor. La temperatura de salida del lado del proceso de este intercambiador de calor era de 40 °C. Los hidrocarburos ligeros condensados y los no condensables se alimentaron a un tanque de separación, desde donde se dispersaron los no condensables y se dirigieron a la incineración, y se recogió el líquido. Los resultados de tres casos de simulación se presentan en las tablas 3-5.

30

Tabla 3

Temperatura de mezcla (°C)	Flujos de producto (% en peso del gas de pirólisis)		
	producto pesado	producto ligero	Incondensables
150	41,6	25,6	32,8
200	26,9	41,6	31,5
250	13,8	55,3	30,9

Tabla 4

Temperatura de mezcla (°C)	Curva de destilación TBP (°C)			
	Producto pesado		Producto ligero	
	5 % en peso	95 % en peso	5 % en peso	95 % en peso
150	184,6	508,0	83,0	260,5
200	233,8	534,5	89,5	313,9
250	300,1	558,1	97,2	377,6

Tabla 5

Temperatura de mezcla (°C)	Peso molar promedio del gas (g/mol)		
	Gases de pirólisis	Entre condensadores	Incondensables
150	69,2	45,4	29,8
200	69,2	53,9	29,0
250	69,2	61,1	28,6

- 5 Los ejemplos específicos proporcionados en la descripción anterior no deben interpretarse como limitativos del alcance y/o la aplicabilidad de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para procesar gas de pirólisis de residuos plásticos, comprendiendo el método
 - 5 a) proporcionar
 - una corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos en donde la temperatura de la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos es 300-650 °C, preferentemente 450-500 °C y
 - una corriente de líquido hidrocarbonado en donde la temperatura de la corriente de líquido hidrocarbonado está por debajo de la temperatura de la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos,
 - b) mezclar en un medio de expulsión (101) la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos y la corriente de líquido hidrocarbonado para formar una mezcla,
 - 15 c) expulsar a través de una boquilla pulverizadora (102) la mezcla a una cámara (103) para producir una fracción condensada y una fracción gaseosa, y
 - d) separar la fracción gaseosa y la fracción condensada para producir una primera corriente de producto líquido y una corriente de producto gaseoso.
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura de la corriente líquida hidrocarbonada de la etapa a) es 100-300 °C, preferentemente 175-225 °C.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la relación en masa entre la corriente de líquido hidrocarbonado y la corriente de gas de pirólisis de residuos plásticos en la mezcla es 1-100, preferentemente 5-25.
- 25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además reciclar una primera parte de la primera corriente de producto líquido a la corriente de líquido hidrocarbonado de la etapa a) y recoger una segunda parte de la primera corriente de producto líquido.
- 30 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la temperatura de la primera parte de la primera corriente de producto líquido es superior a 100 °C, preferentemente entre 150 °C y 250 °C.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la corriente líquida hidrocarbonada de la etapa a) comprende la primera parte de la primera corriente de producto líquido.
- 35 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende enfriar la corriente de producto gaseoso de la etapa d) a 10-50 °C, preferentemente a 20-40°C para producir una segunda corriente de producto líquido y una corriente gaseosa.
- 40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende separar la segunda corriente de producto líquido y la corriente gaseosa.

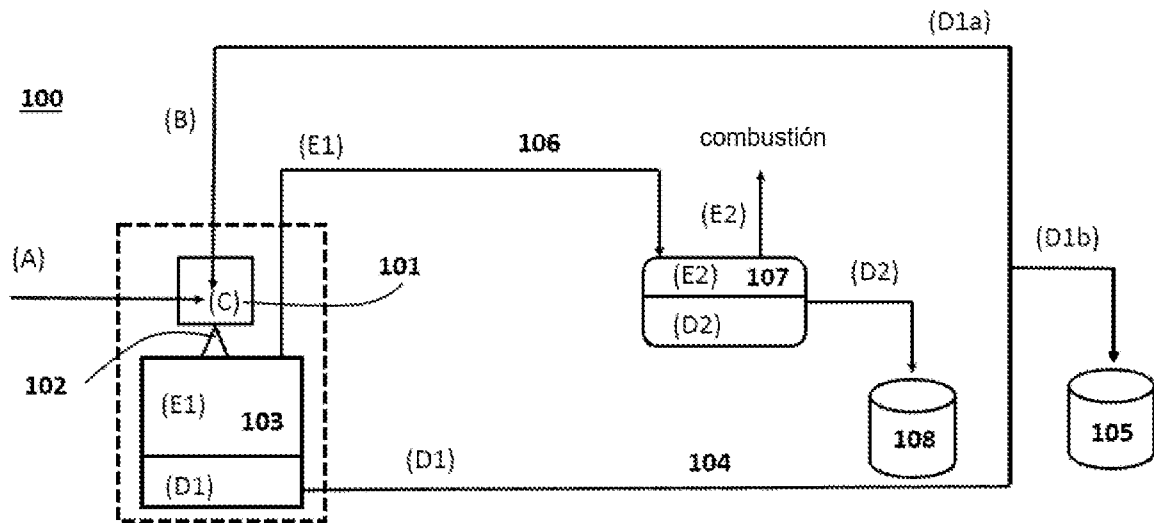


figura 1