

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 734**

51 Int. Cl.:

C07C 1/04 (2006.01)

C07C 2/84 (2006.01)

C07C 5/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2019 PCT/EP2019/071415**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2020 WO20048729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2019 E 19759302 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023 EP 3847143**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas**

30 Prioridad:

04.09.2018 IT 201800008335

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

24.11.2023

73 Titular/es:

**NEXTCHEM TECH S.P.A. (100.0%)
Via di Vannina 88/94
00156 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**MICHELETTI, FRANCESCO y
COPPINI, VALERIO**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 954 734 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

Procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas, en particular para la conversión de plásticos reciclados.

Antecedentes

- 10 La eliminación del plástico es un problema medioambiental importante, dada la gran cantidad de residuos plásticos producidos tanto domésticamente como a nivel industrial, especialmente en la mayoría de los países industrializados. Aunque la mayoría del plástico que ha llegado al final de su uso actualmente tiene su eliminación más importante en los vertederos o se abandona directamente en el medioambiente, actualmente algunas tecnologías y procedimientos tratan de resolver el problema de la eliminación de los plásticos. El problema se
- 15 aborda con diversos enfoques y diversas tecnologías, que incluyen la combustión, el volver a fundir el plástico para la producción de nuevos objetos, y la biodegradación, si el plástico es biodegradable. Sin embargo, se sabe que sólo una parte relativamente pequeña del plástico actualmente producido es biodegradable.

- 20 Cada uno de los enfoques mencionados anteriormente da como resultado una pérdida de valor del producto obtenido tras la conversión con respecto al valor del plástico original. Esto es evidente en el caso de la combustión, teniendo en cuenta que en esta tecnología el plástico se usa simplemente como un combustible, y también en el de la biodegradación, teniendo en cuenta que el producto obtenido de la biodegradación se usa en aplicaciones de poco valor económico, por ejemplo como mejorador del suelo en agricultura, o, con conversiones posteriores, como combustible sólido. Sin embargo, incluso en el caso de volver a fundir el plástico para la producción de
- 25 objetos, hay una pérdida de valor, ya que el objeto obtenido a partir del plástico reciclado se usa en una aplicación de menor valor que el original.

- También se conocen procedimientos para la conversión de plástico reciclado en gas de síntesis (sintegas), que entonces encuentra diversas aplicaciones, tanto como combustible como materia prima para las síntesis químicas, por ejemplo en el procedimiento de Fischer-Tropsch, o – gracias al contenido de hidrógeno – en la síntesis de amoníaco o en la producción de electricidad en celdas de combustible. La relación molar de hidrógeno/monóxido de carbono (H_2/CO) en procedimientos conocidos es habitualmente menor que 1, lo que indica que el gas de síntesis obtenido tiene un bajo contenido en hidrógeno y no es adecuado para la producción de productos tales como metanol, amoníaco y sus derivados, con la consecuencia de que el uso prevalente del gas de síntesis es
- 30 todavía el uso como combustible.

Ninguna de las tecnologías mencionadas anteriormente es capaz de devolver al plástico su valor original, puesto que obviamente no es posible convertir plástico reciclado en plástico virgen.

- 40 Además de la pérdida de valor, los productos de conversión del plástico reciclado obtenibles con las tecnologías actuales afectan en gran medida a sectores distintos del del plástico original, tales como: i) en el caso de la combustión, la producción de energía; ii) en el caso de plástico biodegradable, el sector agrícola o los combustibles sólidos; iii) en el caso de la conversión en gas de síntesis, nuevamente la producción de energía u otros productos químicos derivados del gas de síntesis.

- 45 Por lo tanto, cada año hay una pérdida significativa de plástico virgen, lo que conlleva la necesidad de producir nuevo plástico para reemplazar la parte perdida en el medioambiente, que constituye la gran mayoría, y la parte convertida en otros productos, destinados a aplicaciones distintas de aquellas del plástico original. Además, la producción de nuevos plásticos pesa sobre la disponibilidad de recursos fósiles, que son la materia prima usada para la producción de plástico.
- 50

El documento EP 0089105 A2 divulga un procedimiento de metanación de múltiples etapas para la producción de gases combustibles adecuados como gas natural sustituto (GNS) a partir de gases de síntesis obtenidos mediante la gasificación de petróleos y carbón.

- 55 El documento US 2018/2125682 divulga procedimientos para producir hidrocarburos, que comprende dirigir una corriente de alimentación, que incluye metano y un agente oxidante, a una unidad de acoplamiento oxidativo de metano (OCM) para generar un efluente de OCM que comprende los compuestos hidrocarbonados.

- 60 El documento US 2018/169561 A1 divulga un procedimiento para producir hidrocarburos superiores, que comprende introducir metano y un oxidante en un reactor para el acoplamiento oxidativo de metano (OCM).

Los documentos WO 2011/004251 A1 y US 4 064 156 A divulgan procedimientos de metanación de gas de síntesis, en los que el gas de síntesis se hace pasar a través de un primer metanador, seguido de reactores de metanación subsiguientes, cada uno de los cuales se provee de gas de síntesis reciente.

65

Ninguno de los documentos anteriores trata sobre la gasificación y/o el reciclaje de plásticos.

En este contexto, la tarea técnica de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la conversión de plásticos que elimina o reduce los inconvenientes de los sistemas conocidos mencionados anteriormente.

En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas, de manera que tales olefinas se puedan usar en procedimientos de polimerización para la nueva producción de poliolefinas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas maximizando el rendimiento de las olefinas, es decir, minimizando la pérdida del carbono contenido en el plástico inicial debido a la formación de compuestos indeseados o en cualquier caso no útiles para obtener olefinas, especialmente teniendo en cuenta que el procedimiento implica más etapas, y por lo tanto el rendimiento final depende del rendimiento de cada etapa individual.

Sumario de la invención

Los objetivos y ventajas mencionados anteriormente y otros objetivos y ventajas de la invención, según surgirán a partir de la siguiente descripción, se logran con un procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas, que comprende las siguientes etapas:

- A) gasificar los plásticos en gas de síntesis mediante reacción de los plásticos con la adición de oxígeno puro, usándose dicho oxígeno puro en una cantidad tal que, añadida a la cantidad de oxígeno presente posiblemente en dichos plásticos y medida con ASTM D5291_A, forma una cantidad de oxígeno total que oscila entre 40 y 65 % molar con respecto a la cantidad de oxígeno estequiométrico requerido para la conversión de todo el carbono contenido en los plásticos en CO₂;
- B) convertir catalíticamente el gas de síntesis producido en dicha etapa A) en metano en por lo menos tres etapas sucesivas, en por lo menos las dos primeras de ellas se añade al gas de síntesis hidrógeno que tiene un grado de pureza de $\geq 95\%$;
- C) convertir catalíticamente el metano producido en dicha etapa B) en olefinas mediante la reacción de acoplamiento oxidativo de metano; y
- D) separar las olefinas producidas en dicha etapa C) de otros compuestos presentes en la mezcla de reacción de dicha etapa C).

Descripción detallada

La invención se describirá ahora con referencia también a las figuras que se acompañan, dadas a modo de ejemplo no limitativo, en las que:

- la figura 1 muestra un diagrama de bloques general del procedimiento según la invención;
- la figura 2 es una vista esquemática de un reactor para la etapa A) del procedimiento;
- la figura 3 es un diagrama de una forma de realización de la etapa B) del procedimiento; y
- la figura 4 es un diagrama de una forma de realización de un reactor para la etapa C) del procedimiento.

En la presente descripción, el término "plásticos" se refiere a un material a base de macromoléculas orgánicas compuestas principalmente de carbono e hidrógeno, tales como poliolefinas, o también que comprenden oxígeno, tales como poliésteres, poliéteres, polímeros acrílicos y metacrílicos, poliacetales, o macromoléculas que también comprenden nitrógeno, tales como poliamidas y poliuretanos, o macromoléculas que también comprenden halógenos, tales como policloruro de vinilo y polímeros fluorados, o macromoléculas que contienen azufre, tales como polisulfuros y polisulfonas, o copolímeros obtenidos combinando diversos monómeros, tales como copolímeros de acrilonitrilo-butadieno (ABS), y similares.

Típicamente, los plásticos usados en el presente procedimiento son plásticos reciclados, es decir, recuperados de residuos domésticos y/o industriales mediante una selección mecánica apropiada y operaciones de molienda, como se conoce en la técnica. Por lo tanto, también contienen diversos aditivos y otros componentes usados en la producción de los artículos a partir de los que deriva el plástico reciclado.

Para maximizar la eficiencia del procedimiento, es preferible que el contenido de carbono en el plástico usado sea elevado, teniendo en cuenta que todo el procedimiento acaba en la conversión de tal carbono en olefinas.

Preferentemente, el contenido de carbono del plástico usado es mayor que 45 % en peso, más preferentemente es mayor que 60 % en peso, incluso más preferentemente es mayor que 70 % en peso.

5 Preferentemente, el contenido de hidrógeno del plástico usado es mayor que 5 % en peso, más preferentemente es mayor que 8 % en peso, incluso más preferentemente es mayor que 12 % en peso.

Preferentemente, el contenido de oxígeno es menor que 20 % en peso, más preferentemente es menor que 10 % en peso, incluso más preferentemente es menor que 7 % en peso.

10 Preferentemente, el contenido de nitrógeno, halógenos y azufre es globalmente menor que 3 % en peso, más preferentemente es menor que 2 % en peso, incluso más preferentemente es menor que 0.5 % en peso.

Preferentemente, el contenido inerte del plástico usado es menor que 20 % en peso, más preferentemente es menor que 5 % en peso, incluso más preferentemente es menor que 3 % en peso.

15 Preferentemente, el contenido de humedad del plástico usado es menor que 10 % en peso, más preferentemente es menor que 5 % en peso, incluso más preferentemente es menor que 2 % en peso.

20 Se prefieren plásticos que consisten principalmente en poliolefinas, por lo tanto con un contenido bajo o nulo de heteroátomos, ya que se obtienen a partir de un material de partida que tiene un contenido de carbono muy elevado, cuyo balance hasta 100 % está compuesto casi completamente por hidrógeno. Se prefieren particularmente plásticos que consisten en polietileno o polipropileno, o mezclas de los mismos.

25 Los plásticos destinados para uso en el presente procedimiento se seleccionan entonces previamente, se trituran, y se reducen a escamas, para el uso óptimo en la primera etapa del procedimiento, que es la etapa de gasificación.

Etapa A)

30 La etapa de gasificación de los plásticos es, en general, un procedimiento conocido, puesto que ya se usa para la producción de gas de síntesis, principalmente a partir de carbón y biomasa, pero también, más recientemente, de plásticos. Sin embargo, a fin de producir olefinas con alto rendimiento, según el objetivo final del presente procedimiento, es ventajoso que el procedimiento se lleve a cabo en ciertas condiciones, definidas a continuación.

35 En el procedimiento de la invención, el gas de síntesis consiste esencialmente en una mezcla de CO y H₂, con un contenido reducido de CO₂ y H₂O. Dependiendo de la naturaleza del plástico usado, pueden estar presentes nitrógeno, compuestos de azufre y compuestos halogenados, cuya presencia se puede evitar, o por lo menos reducir, con una selección apropiada del material de partida.

40 El procedimiento es un procedimiento oxidativo de un tipo autotérmico y no catalítico, es decir, las reacciones que conducen a la formación del gas de síntesis tienen lugar solamente por medio del calor producido por las propias reacciones, que son reacciones de oxidación parciales a fin de maximizar el rendimiento en CO y H₂.

45 Según un aspecto del procedimiento, la oxidación se lleva a cabo con oxígeno puro en cantidad subestequiométrica con respecto al carbono.

50 En particular, la cantidad de oxígeno total, tanto presente en los plásticos como añadida como comburente, puede oscilar entre 40 y 65 % molar con respecto a la cantidad de oxígeno estequiométrico, es decir, la cantidad de oxígeno necesaria para completar la combustión del carbono (es decir, 1 mol de O₂/mol de C). Más preferentemente, esta cantidad de oxígeno está en el intervalo de 45-55 % con respecto a la cantidad estequiométrica.

55 La cantidad de oxígeno presente posiblemente en los plásticos (O_{PLÁSTICOS}) se mide según ASTM D5291-A, en el que el porcentaje de oxígeno se calcula mediante la diferencia del porcentaje de los otros componentes, por ejemplo C, H, N.

La cantidad de oxígeno que debe añadirse se calcula así con la siguiente fórmula:

$$O_{\text{AÑADIDO}} = O_{\text{TOT}} - O_{\text{PLÁSTICOS}}$$

60 en la que

- O_{TOT} es la cantidad total de oxígeno, dentro del intervalo de entre 40 y 65 % molar de la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para alcanzar una combustión completa de todo el carbono contenido en los plásticos, concretamente la cantidad de oxígeno requerida para convertirlo en CO₂;

65 - O_{PLÁSTICOS} es la cantidad total de oxígeno contenida en los plásticos, medida como se define anteriormente;

- $O_{\text{añadido}}$ es la cantidad de oxígeno que debe introducirse en el reactor de gasificación.

La expresión "oxígeno puro" significa un gas que contiene por lo menos 95 % en peso de oxígeno, preferentemente por lo menos 97 % en peso de oxígeno, más preferentemente por lo menos 99 % en peso de oxígeno. Esto significa que, para la etapa A), el procedimiento de la invención no usa aire, que contiene alrededor de 78 % molar de nitrógeno y solamente 21 % molar de oxígeno.

El procedimiento se lleva a cabo con un perfil de temperatura de entre 600-2000 °C, y una presión ligeramente por encima de la presión atmosférica. Preferentemente, la presión está entre 0.10-0.12 MPa. La alta temperatura permite la ruptura de cadenas macromoleculares grandes.

Los gránulos de plásticos se alimentan a la reacción en presencia de un flujo de dióxido de carbono, que procede de las etapas del procedimiento situadas aguas abajo de la gasificación. En estas etapas, se produce una cantidad de dióxido de carbono que es suficiente para suministrar a la etapa A), sin la necesidad de un suministro externo. Esta cantidad de dióxido de carbono se produce en particular como un subproducto en la etapa C) de acoplamiento oxidativo del metano.

La introducción de O_2 puro, en lugar de aire o aire enriquecido, como en procedimientos convencionales, implica una reducción considerable en la cantidad de nitrógeno que debe purgarse de la etapa D, más precisamente de la sección de separación criogénica, descrita más abajo, y, en consecuencia, de la pérdida de carbono asociada con tal purga.

Con referencia a la figura 2, se muestra esquemáticamente, según una forma de realización de la presente invención, un reactor 10 para llevar a cabo la gasificación de plásticos según la etapa A).

El plástico se introduce en una zona intermedia del reactor, como se indica mediante la flecha P, a través de una tolva de carga junto con dióxido de carbono, que se introduce según se indica por la flecha C. El dióxido de carbono tiene la función de hacer inerte al plástico, es decir, eliminar o reducir la cantidad de aire – y por lo tanto de nitrógeno – arrastrado en el reactor 10 por el mismo plástico.

El oxígeno se introduce en dos puntos diferentes, según se indica por las flechas O1 y O2 en las figuras 1 y 2. Un primer punto de introducción de oxígeno (O1) está cerca del fondo del reactor. En este punto, se añade 65-80 % del oxígeno total. El 20-35 % restante se añade en un segundo punto (O2), en la zona intermedia del reactor, próximo a la introducción del plástico. Los puntos de introducción O1 y O2 corresponden a áreas del reactor en las que se establecen diferentes temperaturas, como se explica más abajo. Esta manera de introducir oxígeno ayuda a evitar la combustión completa de los reactivos, lo que conduciría a un aumento en la cantidad de CO_2 formado.

Como se menciona anteriormente, dentro del reactor se establecen áreas con diferentes temperaturas.

Una primera zona de temperatura (T_1) se establece en la parte inferior del reactor, oscilando los valores entre 1600-2000 °C, a fin de garantizar la fusión completa de la fracción inerte presente en el residuo.

Los residuos fundidos sin reaccionar y/o los materiales inertes, que forman típicamente 2-3 % en peso del plástico introducido en el reactor, se depositan en el fondo del reactor. Si la calidad de plástico de entrada es menor, debido a un procedimiento de selección menos preciso, se pueden formar mayores cantidades de agregados, hasta 20 % en peso. Estos residuos se descargan como se muestra mediante la flecha M.

Una segunda zona de temperatura (T_2) se establece en la parte intermedia del reactor, correspondiente a los puntos de introducción del plástico y del oxígeno, oscilando los valores entre 600-1000 °C. En esta área, la reacción de gasificación se produce principalmente con la formación del gas de síntesis, que se desplaza hacia arriba.

Una tercera zona de temperatura (T_3) se establece en la parte superior del reactor, oscilando los valores entre 1000-1200 °C. En esta área, se completa el craqueo de las moléculas/cadenas de hidrocarburos, en particular las más pesadas, tales como alquitranes. Desde la parte superior de esta área, se descargan los gases de síntesis, según la flecha S.

Al llevar a cabo la gasificación como se describe, el plástico se convierte completamente en la fase gaseosa, con la excepción de materiales inertes o residuos de materias extrañas, libre de alquitrán/restos de carbono u otras sustancias indeseadas.

A la salida del reactor, el gas de síntesis se enfría rápidamente (se apaga), como se indica con el número de referencia 20 en la figura 1, bloqueando así la formación de sustancias indeseadas.

El gas de síntesis producido contiene H_2 y CO en una relación molar que depende principalmente del contenido de carbono de los plásticos usados. Si la etapa de selección aguas arriba de la etapa de gasificación A) es más

gruesa, o el material de partida es menos "valioso", la relación H_2/CO puede ser menor que 1:1, y reducirse hasta 0.8:1. El gas de síntesis producido también contiene una fracción minoritaria de productos de combustión (CO_2 y H_2O). En la etapa A) del procedimiento según la invención, el gas de síntesis producido tiene preferentemente una relación molar H_2/CO de 1:1 e incluso mayor, por ejemplo también 1.10:1 y hasta 1.20:1.

Antes de enviarlo a la siguiente etapa B) para la conversión en metano, también denominada la etapa de "metanación", el gas de síntesis enfriado se comprime en una estación de compresión 30 (figura 1), en la que se extrae una cantidad de agua del gas. Mediante la compresión, la presión del gas de síntesis se eleva a valores de hasta 1.5-7.0 MPa.

El gas de síntesis se somete entonces a tratamientos de purificación habituales, no descritos en detalle puesto que ya se conocen, tales como: eliminación de cualesquiera sólidos arrastrados, lavado ácido y alcalino, eliminación de cloruros y sulfuros, que podrían envenenar el catalizador de la metanación.

También es preferible insertar un gasómetro aguas arriba de la etapa de metanación, que actúa como amortiguador y que reduce las fluctuaciones del caudal y la composición del gas de síntesis producido en la etapa A).

En un ejemplo de forma de realización de la etapa de gasificación A) según el procedimiento de la presente invención, era el plástico reciclado que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Composición del plástico de residuo		
C	% en peso	79.5 %
H	% en peso	13.1 %
N	% en peso	0.2 %
S	% en peso	0.1 %
Cl	% en peso	0.0 %
O	% en peso	4.5 %
Agua	% en peso	0.7 %
Cenizas	% en peso	1.9 %

El gas de síntesis producido con el procedimiento de la etapa A) tuvo la composición mostrada en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Composición del gas procedente de la gasificación del plástico de residuo		
H_2	% mol	53.48 %
CO	% mol	45.61 %
CO_2	% mol	0.07 %
H_2O	% mol	0.16 %
N_2	% mol	0.02 %
Ar	% mol	0.02 %

La forma de realización de la etapa A) muestra que fue posible obtener un gas de síntesis con una relación H_2/CO elevada, en particular una relación de 1.17. Esto es particularmente ventajoso ya que permite reducir la cantidad de hidrógeno requerida para la etapa subsiguiente B). Además, la cantidad de nitrógeno es muy baja, contrariamente a lo que sucede en procedimientos que usan aire o aire enriquecido. Finalmente, la cantidad de nitrógeno es baja gracias también al uso de CO_2 para neutralizar el plástico que entra en la etapa A).

Etapa B)

El gas de síntesis comprimido obtenido de la etapa de gasificación A), posiblemente purificado, se envía a la etapa B) de metanación catalítica, indicada con el número de referencia 40 en la figura 1.

En esta etapa, el metano se produce a partir de hidrógeno y óxidos de carbono (CO , CO_2), según las siguientes estequiometrías de reacción, en la fase gaseosa:

$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206 kJ/mol (a 298 K)	(I)
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-164 kJ/mol (a 298 K)	(II)

Las reacciones (I) y (II) se caracterizan por favorecer el equilibrio dinámico, es decir, desplazadas hacia los productos, en las siguientes condiciones:

- alta presión, obtenida comprimiendo el gas aguas arriba del reactor, preferentemente entre 2.5 y 7 MPa;
- aumento de H_2 en los gases reactivos, obtenido añadiendo hidrógeno desde una fuente externa; por ejemplo, que procede del reformado del vapor o de la electrolisis o de unidades de craqueo disponibles en el sitio en el que se lleva a cabo el procedimiento;
- control de la temperatura, obtenido con enfriamiento apropiado, requerido por la naturaleza exotérmica de las reacciones de metanación;
- eliminación de H_2O de los productos de reacción, obtenida por condensación.

La reacción de metanación, es decir, la conversión del gas de síntesis en metano, es una reacción catalítica.

Los catalizadores usados son conocidos por los expertos en la técnica. Típicamente, se usan catalizadores a base de Ni y otros metales, tales como Ru, Rh, Pt, Fe y Co. En general, estos son catalizadores soportados. Los catalizadores más ampliamente difundidos están compuestos por Ni soportado sobre alúmina, capaz de asegurar una buena actividad y selectividad, resultando ser los más económicos.

Los ejemplos de catalizadores comerciales para la metanación de los gases de síntesis son como sigue:

- CRG™, comercializado por Johnson-Matthey;
- MCR-2X, MCR-8, comercializados por Haldor-Topsoe.

La fuerte naturaleza exotérmica de la reacción es un factor crítico, que por lo tanto requiere un control adecuado de la temperatura, esencial para mantener el equilibrio de la reacción de metanación hacia los productos, evitar reacciones indeseadas, y proteger el catalizador del estrés térmico que podría provocar su desactivación.

Por lo tanto, el control de la temperatura tiene lugar según diversos modos de funcionamiento, en particular:

- Llevando a cabo la metanación en por lo menos tres etapas en serie, indicado en la figura 1 con 40.1, 40.2, 40.3, con enfriamiento intermedio (50, 60) entre las diversas etapas, con recuperación de calor y producción de vapor.
- Alimentando hidrógeno reciente en por lo menos las dos primeras de dichas tres etapas.
- Reciclando la mayoría de la mezcla gaseosa producida en el primer reactor, que también comprende el metano producido, al mismo primer reactor, como se indica por la línea 45 de la figura 1.
- La relación de reciclaje, o la relación entre:
 - la velocidad de la mezcla de salida producida en el reactor de la etapa 40.1 que se recicla, tras la compresión, y
 - el caudal neto en la segunda etapa 40.2
 está en el intervalo 4-20, más preferentemente en el intervalo 8-18.
- En una forma de realización incluso más preferida, la relación de reciclaje oscila entre 14 y 16, por ejemplo es de alrededor de 15. En este caso, el caudal de la mezcla de salida producido en el reactor de la etapa 40.1 que se recicla, tras la compresión, es de alrededor de 15 veces el caudal neto que avanza y se alimenta al reactor de la etapa 40.2.

En la siguiente descripción, las tres etapas de metanación 40.1, 40.2 y 40.3 también indican, sin distinción, los tres reactores en los que se lleva a cabo la metanación.

Con referencia al reciclaje del gas procedente de la salida de la primera etapa, en la figura 1, el número de referencia 50 indica como un todo las unidades proporcionadas para el enfriamiento y compresión del gas producido en la primera etapa de metanación 40.1. Tal gas comprimido se reintroduce en la primera etapa 40.1, como se indica por la línea 45, para llevar a cabo una dilución de los agentes reactivos CO , CO_2 y H_2 por el metano producido. Aunque un incremento en la concentración del producto (CH_4) desplaza el equilibrio hacia los agentes reactivos, la necesidad del control de la temperatura prevalece sobre las consideraciones termodinámicas relativas al desplazamiento consiguiente del equilibrio de (I) y (II) hacia el lado izquierdo.

Como ya se destacó en el párrafo previo, la estequiometría de las reacciones (I) y (II), según la cual la conversión total en CH_4 requiere:

- 3 moles de H_2 por mol de CO
- 4 moles de H_2 por mol de CO_2 ,

implica la necesidad de un suministro adicional de hidrógeno desde una fuente externa (por ejemplo reformado de vapor, o electrolisis, o unidades de craqueo) a fin de compensar la deficiencia de H_2 en el gas de síntesis, que contiene 0.8-1.2 moles de H_2 por mol de C. El hidrógeno procedente de una fuente externa tiene una pureza igual o mayor que 95 %. Las fuentes externas preferidas de hidrógeno son fuentes renovables, tal como la electrolisis. El grado de pureza del hidrógeno se mide con ASTM D7941M-14.

Este caudal de hidrógeno procedente de una fuente externa es 1.5-3.5 moles de H_2 por mol de C que entra en la etapa B), preferentemente 2.0-3.0 moles de H_2 por mol de C que entra. Este exceso de H_2 es útil para desplazar el equilibrio de las reacciones de metanación (I) y (II) hacia la derecha, y por lo tanto hacia la conversión de CO y CO_2 en metano.

Por lo tanto, deseando satisfacer los dos requisitos en conflicto siguientes, es decir, i) la necesidad ya destacada de comprobar la exotermia de las reacciones (I) y (II), en particular en la primera etapa (4.1) en la que la conversión es mayor; ii) la necesidad de limitar la salida de hidrógeno sin convertir en la etapa B), que se encuentra (indeseablemente) que se alimenta a la siguiente etapa C); es ventajoso dividir el suministro de hidrógeno procedente de una fuente "externa" entre las dos primeras etapas de metanación 40.1 y 40.2.

En el procedimiento de la invención, el suministro del oxígeno requerido para llevar a cabo las reacciones de metanación (I) y (II) se divide entre los dos primeros reactores 40.1 y 40.2.

Este hidrógeno "externo" se divide entonces entre las etapas mencionadas anteriormente según el criterio para hacer que los aumentos de temperatura (adiabáticos) de las diversas etapas sean más homogéneos. En general, el hidrógeno enviado a la primera etapa 40.1 constituye 65-100 % del hidrógeno total enviado a la sección, preferentemente 75-95 %, más preferentemente 85-90 % del hidrógeno total enviado a la sección.

El esquema del procedimiento adoptado contempla el uso de por lo menos tres reactores de lecho fijo adiabáticos, con enfriamiento intermedio, reciclaje del gas comprimido, e introducción de hidrógeno reciente entre las diversas etapas.

En una forma de realización, se proporcionan cuatro etapas de metanación en serie, con enfriamiento intermedio, reciclaje del gas comprimido, e introducción de hidrógeno reciente en las diversas etapas. El gas que contiene metano producido en el primer reactor se recicla parcialmente en la propia unidad, tras la compresión, en cuanto a la disposición en tres etapas.

El efecto diluyente del metano reciclado contribuye al control de la temperatura. Con la adición de hidrógeno reciente a por lo menos dos etapas de reacción, en el caso en el que la etapa B) comprenda tres etapas de metanación, o a por lo menos tres etapas de reacción, en el caso en el que la etapa B) comprenda cuatro etapas de metanación, la relación H_2/CO del gas de síntesis se incrementa de 1:1 a 2.5-3.5:1, favoreciendo la conversión en metano. La salida de calor de cada etapa se usa para producir vapor sobrecalentado.

En una forma de realización, los reactores de metanación de las etapas 40.1, 40.2 y 40.3 se hacen funcionar a 2.5-3.0 MPa. Las temperaturas de entrada y salida en cada etapa son respectivamente 250 °C y 300-450 °C, eliminando el riesgo de desactivación del catalizador, que no funciona por encima de 500 °C.

Debe observarse que la concentración del CO en la entrada de la primera etapa 40.1 es menor que la concentración de CO_2 debido al efecto del gran reciclaje y la menor reactividad del CO_2 en comparación con el CO. También cabe señalar que todas las etapas exhiben una dilución muy grande en metano.

Es posible enviar a las etapas de metanación 40.1 y 40.2 una corriente rica en CO_2 que procede de las etapas del procedimiento subsiguientes (en particular de la etapa D), unidad 90 – eliminación de CO_2 – representada en la figura 1) a través de las líneas 41 y 42, como se explica más abajo.

Debe observarse que, en el caso en el que la unidad de metanación (etapa B) deba procesar estas corrientes adicionales, el caudal de H_2 procedente de una fuente externa debe tener en cuenta necesariamente el contenido de CO_2 adicional suministrado por estas corrientes.

Después de la penúltima etapa de metanación, por lo tanto, con referencia a la figura 1, aguas abajo de la etapa de metanación 40.2, se prepara una condensación 60 para eliminar el agua antes de enviar la mezcla a una etapa de metanación final 40.3.

La función de esta última etapa de metanación es mejorar la eficiencia de la conversión de carbono en metano. En la última etapa de metanación, la conversión de sustancialmente todo el CO generado en la etapa C) y una parte del coproducto de CO_2 , en metano, se lleva a cabo según las reacciones (I) y (II) descritas anteriormente.

Estas reacciones requieren el uso de H_2 procedente de diversas fuentes dentro y fuera del procedimiento. Mediante la expresión "fuentes dentro del procedimiento" se quiere decir, por ejemplo, la etapa subsiguiente C) de acoplamiento oxidativo de la formación de olefinas, así como H_2 ya presente en la corriente 43, que deriva de la conversión incompleta de H_2 en la etapa de metanación 40.2. Por "fuentes fuera del procedimiento" se quiere decir hidrógeno generado mediante electrolisis, reformado de vapor, o craqueo de vapor.

Para la última etapa de metanación 40.3, también se alimentan al reactor metano, CO, CO_2 e hidrógeno procedentes de etapas aguas abajo, en las que tiene lugar, tras el acoplamiento oxidativo, la separación de las olefinas procedentes de otros compuestos todavía presentes en la mezcla final. En particular, 92.2 indica la línea de reciclaje de CO_2 , y 114.1 el reciclaje de la sección de separación criogénica 110 (descrita más abajo en la etapa D), que consiste principalmente en metano y cantidades relativamente menores de CO y nitrógeno.

De hecho, en la unidad de metanación final 40.3, H_2 y CO se combinan:

- con CO_2 adicional (procedente de la unidad de eliminación de CO_2);
- con el reciclaje de CH_4 (con CO, hidrógeno y nitrógeno) procedente de la separación criogénica;
- (cualquier) H_2 adicional;

para convertirlos en metano para la conversión óptima en olefinas en la siguiente etapa.

La última unidad de metanación 40.3 se diseña para: i) maximizar el consumo de hidrógeno, que reaccionaría con oxígeno en la reacción de acoplamiento oxidativo del metano (etapa C), compitiendo con la reacción deseada; ii) eliminar el CO; iii) convertir CO y CO_2 en metano tanto como sea posible.

Según un aspecto del presente procedimiento, la última etapa de metanación se lleva a cabo con una relación molar H_2/C de entre 1.2 y 3, preferentemente entre 1.5 y 2.5.

La figura 3 muestra un diagrama de la etapa de metanación en la forma de realización que comprende cuatro etapas sucesivas de metanación en serie 40.1, 40.2, 40.2' y 40.3.

Como se describe con respecto a la forma de realización de tres etapas, la mezcla que abandona la primera etapa 40.1 se recicla parcialmente a la misma etapa, como se indica por la línea 45. De forma similar a lo que se muestra en la figura 1, en la figura 3, el número de referencia 50 indica como un todo el conjunto de unidades proporcionadas para el enfriamiento y la compresión del gas producido en la primera etapa de metanación 40.1, que entonces se reintroduce en la primera etapa 40.1, como se indica mediante la línea 45, para llevar a cabo una dilución de los agentes reactivos CO, CO_2 y H_2 por el metano producido.

De forma similar a lo que se muestra en la figura 1, en la figura 3, aguas abajo de la tercera etapa de metanación 40.2', el número de referencia 60 indica generalmente las unidades de enfriamiento y condensación, adecuadas para eliminar el agua antes de enviar la mezcla a la última etapa de metanación 40.3. Como se menciona anteriormente, esta última etapa de metanación tiene la función de mejorar la eficiencia de la conversión de carbono en metano, una eficiencia mejorada adicionalmente también gracias a la etapa de metanación adicional 40.2'.

En una forma de realización ejemplar de la etapa de metanación B) en 4 etapas subsiguientes según el procedimiento de la presente invención, se obtienen las composiciones de entrada/salida de las diversas etapas mostradas en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3 (Corriente de la figura 3)

CORRIENTE (figura 3)	40	42	45	55	58	60	65
Comp. (% mol)	Sintegas	Entrada de la 1ª etapa (40.1) con reciclaje y adición de H_2	Salida de la 1ª etapa (40.1)	Entrada de la 2ª etapa (40.2) tras la adición de H_2	Salida de la 2ª etapa (40.2)	Salida de la 3ª etapa (40.2') (pos-condens.)	Salida de la 4ª etapa (40.3)
H_2	53.5 %	12.9 %	1.9 %	14.7 %	1.6 %	0.4 %	0.4 %
CH_4		73.1 %	83.4 %	72.6 %	81.4 %	92.4 %	87.1 %
CO_2	0.7 %	9.0 %	10.1 %	8.8 %	6.2 %	6.7 %	1.5 %
CO	45.6 %	4.6 %	0.4 %	0.3 %	trazas	-	
H_2O	0.2 %	0.4 %	4.2 %	3.6 %	10.8 %	0.5 %	6.9 %
N_2+Ar							4.1 %

Debe observarse que, en la salida de la tercera etapa (40.2'), el gas del proceso tiene un contenido muy alto de metano (92.4 % en moles). También se designa como "gas natural sintético" (GNS).

- 5 La etapa final de metanación (40.3) que, como ya se ha señalado, debe procesar no sólo el producto de la tercera etapa de metanación sino también i) reciclar el CH₄ y ii) reciclar el CO₂ de las unidades sucesivas (etapa D), no aumenta el contenido de CH₄, pero reduce el contenido de CO₂ hasta niveles aceptables para la operación del reactor de OCM subsiguiente (etapa C).

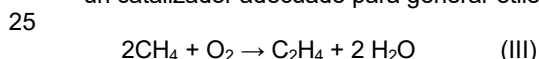
10 Etapa C)

El metano obtenido en la etapa B) se convierte catalíticamente en olefinas mediante la reacción de acoplamiento oxidativo del metano.

- 15 Con referencia a la figura 1, la etapa C) se indica con el número de referencia 70, que indica también el reactor en el que se lleva a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo del metano. Este reactor y su reacción también se designan como "reactor de OCM" y "reacción de OCM" (Acoplamiento Oxidativo del Metano).

20 La reacción de OCM es conocida, y en la bibliografía tanto científica como de patentes se describen diversos catalizadores adecuados para su realización. Tales catalizadores también están comercialmente disponibles.

En un procedimiento de OCM, el metano (CH₄) reacciona con un oxidante que actúa sobre un lecho catalítico para generar compuestos que tienen dos o más átomos de carbono. Por ejemplo, el metano reacciona con oxígeno en un catalizador adecuado para generar etileno, según la reacción (III):



Véase, por ejemplo, Zhang, Q., Journal of Natural Gas Chem., 12:81, 2003; Olah, G. "Hydrocarbon Chemistry", Ed. 2, John Wiley & Sons (2003). La reacción es exotérmica ($\Delta H = -67$ kcal/mol), y se desarrolla a altas temperaturas (por ejemplo, mayores que 450 °C, o incluso mayores que 700 °C).

30 Varios catalizadores mostraron actividad para la reacción de OCM, incluyendo diversas formas de óxido de hierro, V₂O₅, MoO₃, Co₃O₄, Pt-Rh, Li/ZrO₂, Ag-Au, Au/Co₃O₄, Co/Mn, CeO₂, MgO, La₂O₃, Mn₃O₄, Na₂WO₄, MnO, ZnO, y combinaciones de las mismas, sobre diversos soportes.

35 Los catalizadores adecuados para llevar a cabo el acoplamiento oxidativo según la etapa C) son, por ejemplo, catalizadores a base de óxidos de metales mixtos, como se describe por ejemplo en la patente US 9,334,204 B1 de Siluria Technologies, Inc., USA.

40 Estos catalizadores permiten la oxidación parcial y la conversión altamente selectiva de metano principalmente en etileno y etano y, en menor grado, propileno y otros hidrocarburos más pesados.

En la figura 4 se muestra un diagrama del reactor de OCM para la realización de la etapa C) del procedimiento según la invención.

45 Con referencia a las figuras 1 y 4, el gas rico en metano que procede de la última etapa de metanación 40.3 se alimenta a la etapa/reactor 70. Esta corriente de suministro se calienta previamente hasta alrededor de 500 °C, de una manera no mostrada.

50 Según un aspecto del procedimiento de la invención, la etapa C) de acoplamiento oxidativo del metano se lleva a cabo usando una mezcla que contiene por lo menos 85 % molar de metano producido en la etapa previa B).

Una corriente de oxígeno de alta pureza (99.5 % en moles) se alimenta al reactor 70, para llevar a cabo la reacción de OCM.

55 Una corriente de reciclaje de C₂/C₃ procedente de la etapa D) también se alimenta al reactor 70, que contiene principalmente etano y/o propano, para convertirlos respectivamente en etileno y/o propileno mediante craqueo térmico.

60 El reactor de OCM 70 es un reactor adiabático vertical, que funciona en condiciones suaves de presión, típicamente entre 0.5-1.2 MPa, preferentemente entre 0.7-1.0 MPa, construido con materiales convencionales.

El reactor de OCM incluye dos etapas de conversión, en el mismo aparato.

65 Más particularmente, el reactor 70 comprende una zona superior que contiene el catalizador de lecho fijo, designada en la figura 4 como Z1, en la que se alimentan metano y oxígeno. En esta zona Z1, tiene lugar la

reacción de OCM, que es exotérmica, es decir, el metano se convierte en etileno, y también parcialmente en etano, propileno y propano.

5 El reactor también incluye una zona inferior, designada como Z2, también denominada "Sección de Craqueo de Postlecho" (PBC), en la que el etano y el propano se convierten en etileno y propileno adicionales mediante craqueo térmico. Estas reacciones son endotérmicas.

10 En conjunto, la etapa de OCM es muy exotérmica. El efluente caliente procedente de la sección de la reacción de OCM está típicamente a alrededor de 860-880 °C. Sin embargo, esta temperatura del efluente puede caer hasta alrededor de 750 °C si se aumenta la corriente de reciclaje de C2/C3 (procedente de la etapa D), introducida en el área de PBC inferior del reactor. En este caso, las reacciones endotérmicas son más relevantes, por lo que la temperatura del efluente caliente cae hasta 750 °C. Si el gas que contiene metano procedente de la etapa B) que se alimenta a la etapa C) no contiene etano ni propano, aunque se produce una cantidad mínima de etano como subproducto en el propio reactor de OCM, la temperatura del efluente de salida caliente es alrededor de 860-880 °C.

15 El efluente caliente que sale del reactor de OCM 70 se enfría a través de una serie de intercambiadores de calor a un nivel térmico decreciente, que permite, por orden: i) producir vapor saturado a alta presión; ii) calentar el flujo de metano alimentado al reactor de OCM, precalentar el agua para la producción de vapor; iii) precalentar la alimentación de la última etapa de metanación 40.3.

20 El efluente de la etapa C) es una mezcla gaseosa que comprende olefinas, agua, metano sin reaccionar e hidrocarburos saturados.

25 Etapa D)

El gas que contiene las olefinas descargadas de la etapa de OCM 70 a través de una línea 72 (Figs. 1 y 4), también denominado gas del proceso (PG), se envía para tratamientos que incluyen operaciones de tres unidades:

30 a) compresión;

b) eliminación de CO₂;

35 c) eliminación de agua.

40 a) El gas del proceso procedente de la sección del reactor de OCM se comprime usando un compresor del procedimiento centrífugo de 3 o 4 etapas a una presión final de 4-5 MPa. El enfriamiento intermedio se lleva a cabo en intercambiadores de calor de haz de tubos enfriados con agua. Estas operaciones se designan generalmente con el número de referencia 80 en la figura 1. El agua y los hidrocarburos condensados se descargan a través de la línea 82.

45 b) Tras la compresión en las unidades 80, el gas del proceso se dirige a una unidad 90 de eliminación de CO₂. Debe eliminarse de manera concienzuda i) para evitar la congelación en separaciones criogénicas subsiguientes, y ii) para garantizar el cumplimiento con la especificación sobre el contenido de CO₂ máximo en el producto final (etileno de pureza de grado polimérico). La unidad de eliminación de CO₂ usa dos procedimientos distintos para eliminar el CO₂: la absorción química/física usando disolventes orgánicos apropiados, tal como monoetanolamina (MEA), y un lavado cáustico. El dióxido de carbono así eliminado del gas del proceso se recicla parcialmente con la línea 92 a la última etapa de metanación 40.3, y se recicla parcialmente a las otras etapas de metanación 40.1 y 40.2 mediante la línea 94, después se divide en las líneas 41 y 42 para aumentar la eficiencia global del carbono del procedimiento. Parte del dióxido de carbono también se envía a la etapa de gasificación del plástico a través de la línea 92.1 para ser usado en la obtención de una atmósfera libre de nitrógeno en el plástico, que se introduce en el reactor 10.

55 Además, también se purga parte del CO₂, como se indica mediante la línea punteada 93 en la figura 1.

El gas del proceso del que se eliminó el dióxido de carbono, y que también se sometió a lavado cáustico, tiene un contenido de CO₂ reducido hasta menos de 1 ppm, incluso de 0.5 ppm en volumen.

60 c) Finalmente, el gas del proceso, que abandona la unidad 90, se comprime por medio de un compresor-expansor. Tras la compresión, el gas del proceso se enfría para condensar tanta agua como sea posible antes de alimentarlo a los lechos de secado con tamices moleculares, en los que se elimina toda el agua. Estas operaciones de eliminación del agua y secado se indican como un todo con el número de referencia 100 en la figura 1.

65 Después de que se han eliminado el CO₂ y el agua del gas del proceso, éste se envía a una sección de separación criogénica 110, que comprende aparatos conocidos en la industria petroquímica, que tienen la función principal de separar el metano de las olefinas y de los alcanos superiores.

El producto de la parte inferior de la sección de separación criogénica 110 consiste en hidrocarburos líquidos (C2 y superiores) descargados a través de la línea 112, que se envían a otra sección de separación 120.

- 5 El producto de cabeza de la sección de separación criogénica 110, tomado de la línea 114, consiste principalmente en metano con porcentajes no despreciables de hidrógeno, CO y nitrógeno, que se recicla principalmente a la última etapa de metanación 40.3 a través de la línea 114.1, y se purga parcialmente y se usa posiblemente como combustible para la generación de vapor, como se indica mediante la línea 114.2. La función de purga es principalmente para evitar la acumulación de inertes, principalmente nitrógeno, en el circuito con respecto al reactor de OCM. Por lo tanto, está claro que el hecho de llevar a cabo la etapa A) de gasificación con oxígeno puro permite:
- 10 i) minimizar la cantidad purgada mediante separación criogénica 110; ii) al mismo tiempo, reducir la cantidad de carbono (CH₄) perdida en esta purga; iii) aumentar la eficiencia de carbono de todo el procedimiento descrito en la invención.
- 15 El producto de la parte inferior de la sección de separación criogénica 110, que contiene etileno, etano y otros hidrocarburos superiores, se envía a unidades para la separación de etano, de propano, para la conversión de acetileno (generado como subproducto a partir de la reacción de OCM) en etileno y etano, designado en conjunto con el número de referencia 120. Al final de estos tratamientos, se obtiene etileno de pureza de grado polimérico (PG C2), designado en la figura 1 como C₂⁻, y una corriente de fondo que comprende hidrocarburos que tienen tres o más átomos de carbono, designada como C3⁺. La corriente de reciclaje de C2/C3 alimentada al reactor de OCM 70 a través de la línea 115 procede de esta sección de separación 120.

20 La corriente C3⁺ procedente de la parte inferior se puede fraccionar adicionalmente para producir productos de C3 y corrientes de productos de C4⁺, en particular para obtener propileno de grado químico o polimérico. Dependiendo de la demanda del mercado, es posible asociar procedimientos de la invención con procedimientos conocidos para la dimerización y/o metátesis del etileno, a fin de transformar (la totalidad o una parte) el etileno de grado polimérico producido en olefinas superiores (propileno/1-buteno/1-hexeno). A continuación se da un ejemplo de una forma de realización del procedimiento según la invención en una planta como se muestra en las figuras 1-4.

30 Ejemplo

Etapas A)

- 35 7125 kg/h de plásticos reciclados, apropiadamente seleccionados y troceados, y 6555 kg/h de oxígeno puro (99.5 %) se alimentaron al reactor de gasificación 10. El plástico se introdujo en el reactor junto con una corriente de CO₂, que tiene el fin de crear un entorno sustancialmente libre de nitrógeno en el reactor.

El plástico reciclado tuvo la composición mostrada en la Tabla 1.

40 Tabla 1

Composición del plástico de residuo		
C	% en peso	79.5 %
H	% en peso	13.1 %
N	% en peso	0.2 %
S	% en peso	0.1 %
Cl	% en peso	0.0 %
O	% en peso	4.5 %
Agua	% en peso	0.7 %
Cenizas	% en peso	1.9 %

La reacción de gasificación se llevó a cabo a una presión de 0.1 MPa y a una temperatura de 1100 °C.

- 45 Se produjeron 12620.4 kg/h de gas de síntesis, que tiene la composición mostrada en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición del gas procedente de la gasificación del plástico de residuo		
H ₂	% mol	53.48 %
CO	% mol	45.61 %
CO ₂	% mol	0.72 %
H ₂ O	% mol	0.16 %
N ₂	% mol	0.01%
Ar	% mol	0.02%

El gas de síntesis tuvo una relación H_2/CO de 1.17.

Etapa B)

5 El gas de síntesis obtenido en la etapa A), tras eliminar el agua mediante enfriamiento (20) y compresión (30) a 4 MPa, se envía a la primera etapa de metanación 40.1 a un caudal de 1262.4 kg/h, junto con un flujo de hidrógeno externo de 1191.3 kg/h, a una presión de 2.5 MPa.

10 El reactor de metanación de la etapa 40.1 se hace funcionar en presencia del catalizador CRG™ de Johnson-Matthey.

La temperatura de salida del reactor fue 418 °C, y la presión fue 3.0 MPa.

15 Un caudal de efluente de 156187.5 kg/h se recicló a través de la línea 45 a la entrada del mismo reactor, mientras que se envió una cantidad de 8220.4 kg/h de efluente a la segunda etapa de metanación 40.2. La relación de ciclo fue 19. La temperatura del efluente postenfriamiento intermedio fue 240 °C.

20 El efluente contenía 83.35 % molar de metano, 10.13 % molar de CO_2 , 0.42 % molar de CO, 1.86 % molar de hidrógeno, 0.04 % molar de argón, y 4.20 % molar de agua.

La segunda etapa de metanación 40.2 se llevó a cabo en un reactor idéntico al de la etapa 40.1, y en las mismas condiciones de temperatura de entrada y presión. Se alimentó un caudal de hidrógeno reciente de 132.4 kg/h a la etapa 40.2.

25 La temperatura de salida del reactor fue 355 °C.

30 El caudal del efluente de la segunda etapa 40.2 fue 8352.7 kg/h, que contiene 82.2 % molar de metano, 5.93 % molar de CO_2 , 0.33 % molar de hidrógeno, 0.04 % molar de argón, y 11.49 molar de agua. La temperatura del efluente postenfriamiento intermedio fue 253 °C.

35 El efluente de GNS se envía a una etapa de condensación 60 para eliminar el agua. A la salida de esta etapa, la temperatura del GNS fue 40 °C, y la presión fue 3.0 MPa. El caudal del GNS fue 7423 kg/h, y su composición fue: metano 92.43 % molar, CO_2 6.66 % molar, hidrógeno 0.37 % molar, 0.49 % molar de agua.

El efluente de GNS se envía a una tercera etapa de metanación 40.3, llevada a cabo en un reactor similar al de las etapas 40.1 y 40.2.

40 Se alimentó un caudal de hidrógeno reciente de 1320.9 kg/h a la etapa 40.3.

El caudal del efluente de la tercera etapa 40.3 fue 110889 kg/h y contenía 87.1 % molar de metano, 1.56 % molar de CO_2 , 3.02 % molar de nitrógeno, 0.37 % molar de hidrógeno, 1.00 % molar de argón, y 6.96 % molar de agua. La temperatura del efluente fue 243 °C, y la presión fue 1.0 MPa.

45 Etapa C)

El efluente del GNS de la tercera etapa de metanación se calentó hasta la temperatura de 500 °C, y se envió a la etapa de acoplamiento oxidativo del metano en el reactor de OCM 70.

50 El reactor de OCM 70 se hace funcionar en presencia de un catalizador heterogéneo a base de óxidos metálicos mixtos de magnesio y manganeso, que también comprende litio y boro como aditivos, y por lo menos un elemento de los grupos 4, 9, 12, 13, o combinaciones de los mismos, comercializado por Siluria Technologies, Inc., dispuesto en un lecho fijo en la zona superior Z1 del reactor, y cuyo uso permite una selectividad en etileno mayor que 50 % y una conversión de metano mayor que 20 %. La temperatura en la zona Z1 del reactor fue 895 °C, y la presión fue 0.7 MPa.

60 Se alimentó un caudal de 17492 kg/h de oxígeno a la zona superior Z1 del reactor 70, que tiene una pureza de 99.5 % en moles, para llevar a cabo la reacción de OCM. También se alimentó un caudal de 1405 kg/h de reciclaje de C_2 / C_3 procedente de la etapa D) a esta zona superior Z1 a través de la línea 115, que contiene 98.08 % en moles de etano y 1.92 % molar de olefinas, a fin de llevar a cabo la conversión de etano en etileno mediante craqueo térmico en el área inferior Z2 del craqueo postlecho (PBC). Del reactor de OCM 70, se descarga un caudal de 128288 kg/h de un efluente caliente 72 a la temperatura de 876 °C, que contiene 68.4 % molar de metano, 5.4 % molar de hidrógeno, 4.07 % molar de CO_2 , 1.70 % molar de CO, 2.70 % molar de nitrógeno, 1.87 % molar de etileno, 0.63% molar de etano, 0.12 % molar de propileno, 0.89 % molar de argón, y 14.16 % molar de agua.

65

Etapa D)

El efluente caliente (gas del proceso) procedente de la línea 72 se comprimió en un compresor centrífugo de 3 etapas a una presión final de 4 MPa, y se enfrió en intercambiadores de calor de haz de tubos enfriados por agua. El agua y los hidrocarburos condensados se descargaron a través de la línea 82 (figura 1).

5

El gas del proceso se envió entonces a una unidad 90 de eliminación de CO₂ que se descargó a través de la línea 92. Un caudal de 10378 kg/h de dióxido de carbono eliminado de este modo del gas del proceso se recicló a través de la línea 92.2 a la tercera etapa de metanación 40.3.

10

Se usó una pequeña fracción de este CO₂ para crear un entorno sustancialmente libre de nitrógeno en el procedimiento de introducir el plástico a la primera etapa A).

También se envió un caudal de dióxido de carbono a la etapa de gasificación del plástico a través de la línea 92.1, para ser usado en la obtención de una atmósfera libre de nitrógeno en el plástico que se introdujo en el reactor 10.

15

Además, se purgaron 2594 kg/h de CO₂, como se indica mediante la línea discontinua 93 en la figura 1.

El gas del proceso que sale de la unidad 90 se comprimió mediante un compresor-expansor, y se enfrió para condensar tanta agua como fuera posible antes de alimentarlo a lechos de secado con tamices moleculares en los que se elimina toda el agua, como se indica con el número de referencia 100 en la figura 1. Después de que el CO₂ y el agua se eliminan del gas del proceso, éste se envía a una sección de separación criogénica 110, de la que se descarga un producto de la parte inferior que consiste en 128 kg/h de 1,3-butadieno.

20

También se obtuvo un flujo que consiste en 86.59 % molar de metano, 6.74 % molar de hidrógeno, 3.40 % molar de nitrógeno, 2.12 % molar de CO y 1.12 % molar de argón a través de la línea 114, y se dividió en dos partes. Casi toda la corriente, que consiste en 91767 kg/h, se recicló a la última etapa de metanación 40.3, a través de la línea 114.1. Una pequeña parte, que consiste en 821 kg/h, se envió para la purga a fin de evitar la acumulación de inertes, principalmente nitrógeno, en el circuito con respecto al reactor de OCM.

25

Por lo tanto, está claro que el hecho de llevar a cabo la etapa A) de gasificación con oxígeno puro permite: i) minimizar la cantidad purgada por separación criogénica 110; ii) al mismo tiempo, reducir la cantidad de carbono (CH₄) perdida en esta purga; iii) aumentar la eficiencia del carbono de todo el procedimiento descrito en la invención.

30

El producto de la parte inferior de la sección de separación criogénica 110, que contiene etileno, etano y otros hidrocarburos superiores, se envió a la unidad 120 para la separación de etano, propano y propileno. En esta sección, se separaron y recogieron 3838 kg/h de etileno, 342 kg/h de propileno y 1405 kg/h de etano (reciclado al reactor de OCM).

35

Por lo tanto, parece que el procedimiento de la invención permite que el plástico reciclado se convierta en olefinas, en particular en etileno y propileno, que se pueden repolimerizar en polietileno y polipropileno, o copolímeros parecidos. Por lo tanto, el procedimiento proporciona los monómeros para la producción de poliolefinas vírgenes, es decir, polímeros que tienen un mayor valor económico que el del plástico reciclado.

40

Desde el punto de vista del balance energético global, se puede afirmar que el procedimiento de convertir plásticos en olefinas es favorable puesto que se basa en reacciones exotérmicas, por lo tanto capaces de generar calor usado para producir vapor y, por lo tanto, energía para el funcionamiento de las diversas máquinas usadas en la planta, tales como bombas y compresores, pero también para la producción de hidrógeno externo requerido para la etapa de metanación B), por ejemplo mediante electrolisis del agua.

45

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la conversión de plásticos en olefinas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 A) gasificar dichos plásticos en gas de síntesis mediante reacción de los plásticos con oxígeno puro, usándose dicho oxígeno puro en una cantidad que, añadida a la cantidad de oxígeno presente posiblemente en dichos plásticos y medida con ASTM D5291-A, forma una cantidad de oxígeno total que oscila entre 40 y 65 % molar con respecto a la cantidad de oxígeno estequiométrico requerido para la conversión de todo el carbono contenido en dichos plásticos en CO₂;
 - 10 B) convertir catalíticamente el gas de síntesis producido en dicha etapa A) en metano en por lo menos tres etapas sucesivas, en por lo menos las dos primeras de ellas se añade a dicho gas de síntesis hidrógeno que tiene un grado de pureza de $\geq 95\%$, medido con ASTM D7941M-14;
 - 15 C) convertir catalíticamente el metano producido en dicha etapa B) en olefinas mediante la reacción de acoplamiento oxidativo de metano; y
 - 20 D) separar las olefinas producidas en dicha etapa C) de otros compuestos presentes en la mezcla de reacción de dicha etapa C).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho gas de síntesis producido en dicha etapa A), que se envía a dicha etapa B), presenta una relación molar hidrógeno / monóxido de carbono (H₂/CO) mayor que 1 antes de dicha adición de hidrógeno en dicha etapa B).
- 25 3. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha etapa de gasificación A) de dichos plásticos se lleva a cabo en un reactor en el que se introducen dichos plásticos en presencia de una corriente de dióxido de carbono.
- 30 4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha etapa B) se lleva a cabo reciclando una parte de la mezcla gaseosa producida en la primera de dichas por lo menos tres etapas subsiguientes a dicho primer reactor.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la relación de reciclaje de dicha parte reciclada varía de 4 a 20 en peso, preferentemente de 8 a 18 en peso.
6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la última etapa de conversión de dicho gas de síntesis en metano en dicha etapa B) se lleva a cabo con una relación molar H₂/C comprendida entre 1.2 y 3, preferentemente entre 1.5 y 2.5.
- 40 7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha etapa B) se lleva a cabo en cuatro etapas sucesivas, en por lo menos las primeras tres de ellas se añade hidrógeno a dicho gas de síntesis.
- 45 8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha etapa C) se lleva a cabo usando como materia prima una mezcla que contiene por lo menos 85 % molar de metano producido en la etapa previa B).
- 50 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en dicha etapa C) se produce una mezcla gaseosa que comprende dichas olefinas y dióxido de carbono.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que parte de dicho dióxido de carbono también se envía a la etapa de gasificación A) y se usa para producir una atmósfera libre de nitrógeno en los plásticos que se introducen en dicha etapa A).

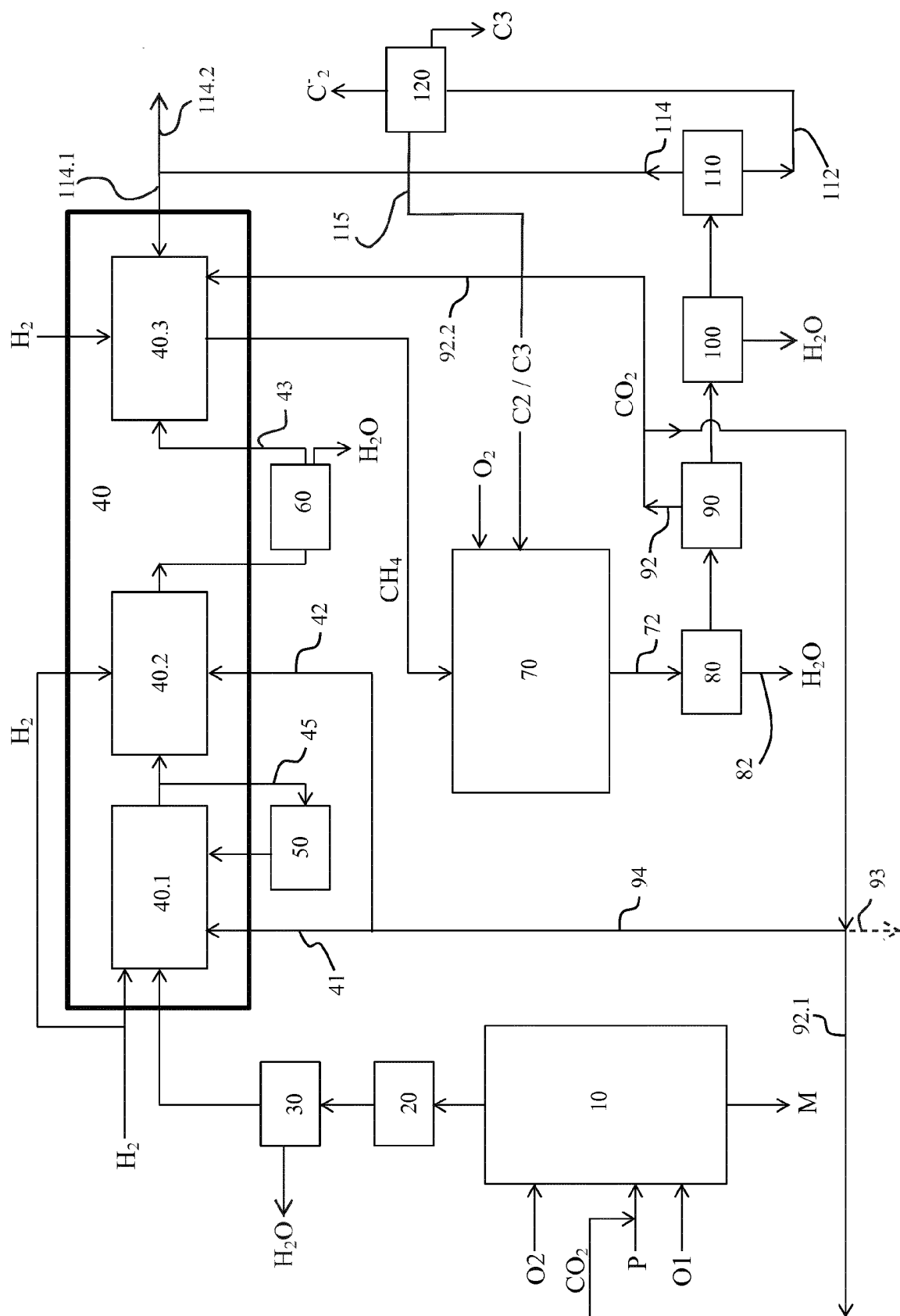


FIG. 1

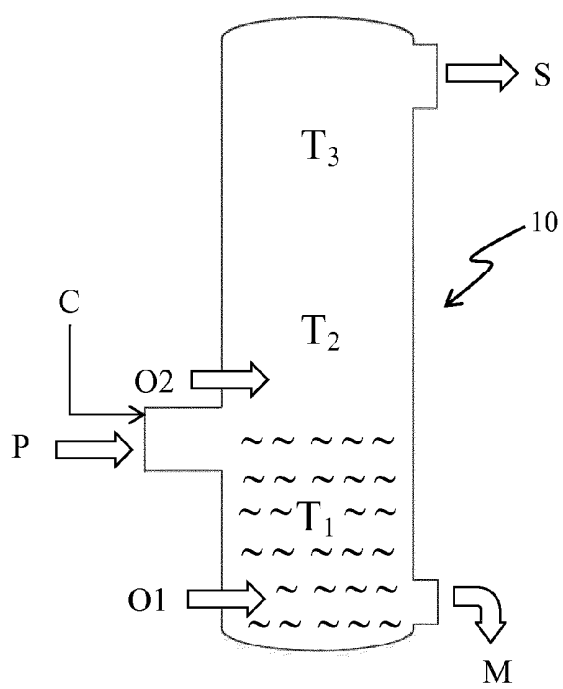


FIG. 2

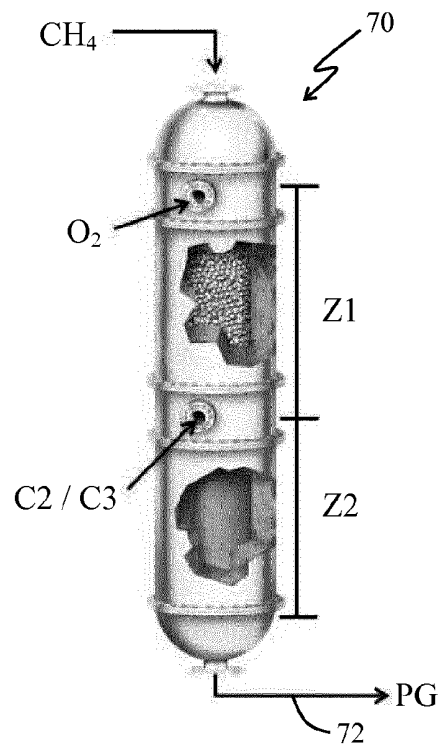


FIG. 4

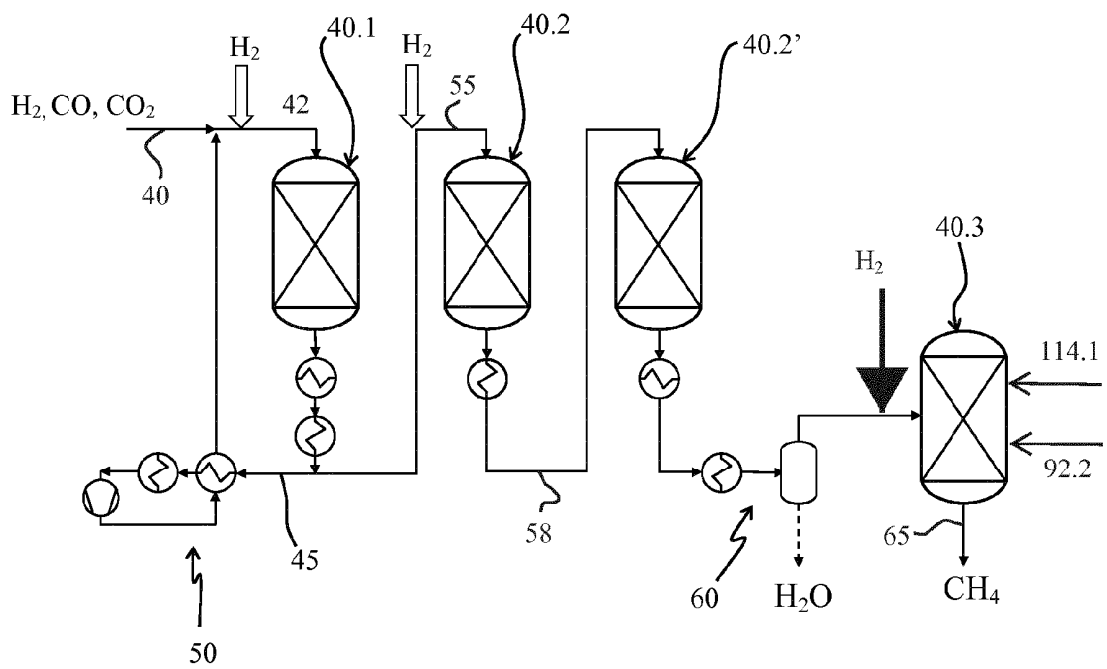


FIG. 3