

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 609**

51 Int. Cl.:

C10G 1/10	(2006.01)	C10G 1/00	(2006.01)
C10G 47/00	(2006.01)	C10G 45/08	(2006.01)
C10G 65/12	(2006.01)	C10G 45/10	(2006.01)
C10G 45/32	(2006.01)	C10G 45/40	(2006.01)
C10G 45/44	(2006.01)	C10G 65/06	(2006.01)
C10G 9/36	(2006.01)	C10G 67/04	(2006.01)
C10G 69/06	(2006.01)	C10G 67/14	(2006.01)
C10G 67/06	(2006.01)	C10G 33/00	(2006.01)
C10G 21/00	(2006.01)	C10G 31/08	(2006.01)
C10B 53/07	(2006.01)	C10G 11/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2021** **PCT/EP2021/058964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021** **WO21204818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2021** **E 21715663 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 4133028**

54 Título: **Transformación de aceite basado en residuos plásticos en productos químicos de alto valor mediante craqueo catalítico directo**

30 Prioridad:

07.04.2020 EP 20168570
07.04.2020 EP 20168565
07.04.2020 EP 20168566
07.04.2020 EP 20168568
07.04.2020 EP 20168569

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2024

73 Titular/es:

TOTALENERGIES ONETECH BELGIUM (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

72 Inventor/es:

ADAM, CINDY;
MINOUX, DELPHINE;
VERMEIREN, WALTER;
DE WEEZE, GEOFFREY y
NESTERENKO, NIKOLAI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 991 609 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

Transformación de aceite basado en residuos plásticos en productos químicos de alto valor mediante craqueo catalítico directo

Campo de la descripción

- 5 La descripción se refiere a un proceso para convertir aceite plástico de pirólisis en productos químicos de alto valor a través del craqueo catalítico de la fracción olefínica y de la fracción parafínica del aceite plástico de pirólisis.

Antecedentes de la descripción

- 10 Los residuos plásticos se desvían en su mayor parte a vertederos o se incineran, desviándose una fracción más pequeña al reciclaje. Sin embargo, existe una gran necesidad, influenciada por las regulaciones para limitar los residuos plásticos en vertederos. Por otra parte, la eliminación de residuos plásticos en vertederos se está haciendo cada vez más difícil. Por lo tanto, existe la necesidad de reciclar los residuos plásticos.

- 15 El reciclaje químico tiene como objetivo convertir los residuos plásticos en productos químicos. Es un proceso donde la estructura química del polímero se cambia y se convierte en bloques de construcción químicos que incluyen monómeros que luego se usan de nuevo como materia prima en procesos químicos. Existen cuatro métodos de reciclaje químico, que son sustancialmente diferentes en términos de entrada de residuos y productos obtenidos:

- La despolimerización se convierte al plástico monocorriente (solo factible para polímeros de tipo condensación, tales como poliésteres (en particular PET) y poliamidas, a través de hidrólisis o glicólisis) de nuevo en monómeros o intermedios, que pueden repolimerizarse en productos vírgenes.
- 20 - La extracción con disolventes (disolución) se usa para extraer ciertos polímeros usando disolventes sin descomponer el polímero. Cualquier colorante, aditivo y material no diana se elimina mediante la disolución selectiva y el polímero resultante puede reprocesarse. A veces, puede usarse para desmontar materiales multicapa.
- La pirólisis convierte los plásticos mezclados en gas, aceite líquido y carbón residual sólido. El líquido puede refinarse adicionalmente para la producción de combustible o nuevos plásticos.
- 25 - La gasificación es capaz de procesar residuos plásticos no clasificados y no limpiados y convertirlos en gas de síntesis, que se puede usar para construir materiales de alimentación intermedios líquidos (metanol, etanol, nafta,...) para fabricar productos químicos de base como bloques de construcción para nuevos polímeros.

- 30 Los diferentes métodos de reciclado de materia prima requieren cada uno requisitos de materia prima específicos y producen cada uno valores de producto diferentes. La gasificación requiere menos pretratamiento entre estos tres métodos, seguido por los métodos de pirólisis (craqueo térmico y catalítico). En caso de despolimerización se requiere un pretratamiento intensivo.

- 35 La baja tasa de reciclaje proviene del hecho de que el énfasis está principalmente en el reciclaje mecánico que es adecuado solo para residuos plásticos homogéneos y libres de contaminantes, que la mayoría de las corrientes de residuos plásticos no lo son. Los residuos posconsumo, vehículos al final de su vida útil, residuos de construcción y demolición, y equipos eléctricos y electrónicos de desecho contienen una gran parte de plásticos que no pueden reciclarse a través de rutas mecánicas.

- 40 El reciclaje químico a través de gasificación o pirólisis aún tiene varios obstáculos. En primer lugar, las plantas de gasificación requieren mucho capital, requieren una unidad de conversión de gas de síntesis posterior y, por lo tanto, necesitan construirse a gran escala para beneficiarse de la economía de escala, lo que significa que necesitan asegurarse grandes corrientes de residuos a la planta (lo que implica costes logísticos, riesgo de caudales fluctuantes y composiciones variables del gas de síntesis). La pirólisis puede frecuentemente justificarse a menor escala, mientras que las múltiples corrientes de productos líquidos pueden procesarse adicionalmente en plantas centralizadas. Aunque la pirólisis puede manipular cualquier tipo de material orgánico, materiales no orgánicos como metales, fibras de vidrio, halógenos, aditivos y a menudo polímeros que contienen heteroátomos, como PET y PVC, sigue siendo necesario eliminar las impurezas de la corriente de entrada, idealmente antes del proceso o a través de la purificación del aceite de pirólisis posteriormente.

- 45 La pirólisis y gasificación transforman los plásticos, y la mayoría de sus aditivos y contaminantes en productos químicos en vapor, mientras que la mayoría de los contaminantes o aditivos no volátiles terminan en el subproducto sólido, carbones o cenizas, respectivamente. En principio, se puede convertir cualquier tipo de residuo plástico, aunque se desea alguna clasificación previa de residuos no orgánicos y la purificación del material de salida es necesaria ya que 50 pueden estar presentes algunos elementos no deseados (por ejemplo, cloro, silicio, metales, fósforo, nitrógeno y otros elementos).

Por otro lado, los residuos plásticos son un material complejo y heterogéneo, debido a varios factores. En primer lugar, el plástico como material se refiere a numerosos polímeros diferentes con diferentes propiedades químicas que necesitan separarse entre sí antes del reciclaje. Los polímeros principales encontrados en el plástico de residuos sólidos municipales son tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). Otros son poliuretanos, poliamidas (nailones) y policarbonatos o poliésteres.

En segundo lugar, se están introduciendo muchos aditivos diferentes durante la fase de producción para ajustar o mejorar las propiedades del plástico o para satisfacer requisitos específicos. Estos incluyen aditivos tales como aditivos funcionales (estabilizantes, agentes antiestáticos, retardantes de llama, plastificantes, lubricantes, agentes deslizantes, agentes de curado, agentes espumantes, biocidas, antioxidantes, etc.), colorantes, cargas, comúnmente usados en envases de plástico así como aditivos tales como retardantes de llama, comúnmente usados en plásticos para electrónica. Adicionalmente, se añaden intencionadamente varios compuestos metálicos durante la producción de plásticos (a menudo como óxidos, ácidos, etc.). Además de los metales, se usan otros aditivos de heteroelementos en la fabricación de plásticos, por ejemplo en retardantes de llama, plastificantes, estabilizantes, etc.

Los compuestos orgánicos que contienen silicio se usan a menudo en formulaciones plásticas. Gracias a sus características superficiales, las aplicaciones para siliconas varían desde cauchos de silicona, usados como sellantes para juntas, hasta tensioactivos de silicona para productos cosméticos mientras se usan cada vez más en el sector de los plásticos, como aditivos potenciadores del proceso (adyuvantes de procesamiento) y para la modificación de polímeros.

En la parte superior de estos heteroelementos, los residuos plásticos usados pueden haber sido contaminados durante su uso adhiriendo residuos de líquidos contenidos (bebidas, productos de higiene personal, etc.) y de alimentos que también pueden introducir contaminación del plástico.

Por lo tanto, es posible que el aceite plástico pirolizado contenga otros componentes tales como compuestos halogenados, metales alcalinos, compuestos fosforosos, o incluso hierro.

En el caso particular de los compuestos halogenados, el halogenato (principalmente cloro -Cl) proviene principalmente de PVC (cloruros de polivinilo), o de otros aditivos plásticos (que entran en la composición de retardantes de llama o plastificantes secundarios, por ejemplo). Los cloruros orgánicos pueden conducir a la formación de HCl en procesos situados más abajo, que puede causar corrosión del equipo y también puede actuar como un veneno para los catalizadores usados en los procesos situados más abajo. El cloruro de amonio se forma por reacción de HCl con trazas de amoniaco formadas durante la pirólisis. A altas temperaturas, no es un problema porque el cloruro de amonio se disocia fácilmente en HCl y NH₃ pero una vez que las temperaturas en secciones de la planta caen por debajo de 100 °C, a presión atmosférica, el compuesto es estable como NH₄Cl y se deposita sobre el equipo.

En el caso particular de metales alcalinos, pueden estar presentes elementos como el sodio (Na). Las fuentes típicas de sodio incluyen una etapa de lavado que funciona mal, contaminación por agua de mar o contaminación cáustica. El sodio se encuentra también en aditivos plásticos (agentes porógenos o de soplado, estabilizantes térmicos,...). Además del Na, también puede estar presente el calcio (Ca). El Ca puede encontrarse en aditivos plásticos (cargas minerales, estabilizantes térmicos, etc.).

A menudo se encuentra que los compuestos de fósforo se originan a partir de la inyección de inhibidores de corrosión o retardantes de llama en forma de compuestos de tiofósforo como ésteres de tiofosfato, tiofosfitos y fosfato de tributilo u organofosfatos tales como fosfato de trifenilo (TPP), bis(difenilfosfato) de resorcinol, fosfato de difenil bisfenol A y fosfato de tricresilo; fosfonatos tales como metilfosfonato de dimetilo; y fosfinatos tales como fosfinato de dietilaluminio o compuestos que contienen tanto fósforo como un halógeno. Dichos compuestos incluyen fosfato de tris(2,3-dibromopropilo) (tris bromado) y organofosfatos clorados tales como fosfato de tris(1,3-dicloro-2-propilo) y difosfato de tetraquis(2-cloroetilo)dicloroisopentilo. Como aditivos para plásticos se encuentran también compuestos de fósforo como plastificantes.

El hierro (Fe) se origina a partir de óxido e incrustación de hierro de la corrosión del equipo situado más arriba, así como de partículas sin filtrar presentes en la alimentación. En plásticos, se pueden añadir óxidos de hierro así como otros óxidos de sales metálicas como pigmentos insolubles que colorean u opacifican plásticos, o como cargas minerales. El carboxilato de hierro, como los naftenatos, puede formarse por corrosión debido a ácidos orgánicos, como los ácidos tereftálicos o el ácido nafténico en la alimentación, y el hierro precipita fácilmente en presencia de calor, agua y H₂S. Actualmente existe un conocimiento muy limitado acerca del destino de los metales y otros aditivos que contienen heteroelementos durante la pirólisis del plástico que a menudo no se analizan en los productos líquidos. Durante la pirólisis, los plásticos sólidos pasan por una fase de fusión, descomposición y volatilización. Los vapores se condensan formando un producto líquido y los gases se separan. Queda algo de residuo sólido. Los volátiles que contienen heteroelementos pueden terminar en los gases (por ejemplo, HCl, NH₃, etc.) o en el producto líquido (compuestos cloroaromáticos, compuestos bromoaromáticos, fenoles, compuestos aromáticos carboxílicos, alquilaminas, etc.). Durante la pirólisis a temperatura aumentada, las siliconas pueden convertirse en siloxanos volátiles, que tienen puntos de ebullición similares a los componentes de nafta.

Finalmente, la pirólisis de residuos plásticos permite producir nafta, etileno, propileno y compuestos aromáticos. Pero estos productos están contaminados por muchos heteroelementos que se originan a partir del propio residuo plástico. En los aceites plásticos de pirólisis se puede encontrar una concentración significativa de silicio y de silicio orgánico. Muchos intentos se centraron en la eliminación de compuestos de cloro.

- 5 En particular, la patente internacional WO2015/026592 describe un método para procesar hidrocarburos en donde una corriente de hidrocarburos que incluye cloruros de una o más columnas de crudo, vacío o coquizador se pone en contacto con un adsorbente capaz de adsorber los cloruros en un lecho adsorbente para proporcionar una corriente de hidrocarburos desclorada a un reactor hidrotratador.

- 10 El documento US6743746 (B1) describe un catalizador usado en la pirólisis a baja temperatura de materiales poliméricos que contienen hidrocarburos y que está destinado principalmente para su uso en el reciclaje de materiales residuales de caucho. El catalizador se prepara a partir de un componente de carbono-hierro en forma de partículas microscópicas de carbono y partículas de hierro ultradispersas.

La patente europea EP0823469 describe la pirólisis de residuos plásticos que incluyen cloro vinílico en la que la descloración se realiza en primer lugar antes del proceso de pirólisis.

- 15 La patente internacional WO2014040634 describe residuos plásticos que contienen al menos un 80 % en peso de un polímero o una mezcla de polímeros de un grupo que incluye poli(metacrilato de metilo), polipropileno, polietileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno) y/o politetrafluoroetileno, que se reciclan usando las siguientes etapas: (i) calentar los residuos plásticos a una temperatura a la que sean fluidos; (ii) pirolizar los plásticos fluidos junto con un catalizador y/o un adsorbente y extraer los gases resultantes; (iii) condensar los gases.

- 20 El documento US2005165262 describe un método de pirólisis de caucho u otro material hidrocarbonado de baja energía. El material hidrocarbonado se calienta mientras se mantiene un vacío, usando un catalizador de arcilla.

- La patente internacional WO2018025103 describe un proceso para la descloración de una corriente de hidrocarburos que comprende la introducción de la corriente de hidrocarburos junto con un primer catalizador zeolítico y con un gas de extracción a una extrusora de desvolatilización (DE) para producir un efluente de extrusora. La corriente de hidrocarburos comprende uno o más compuestos de cloruro en una cantidad igual o mayor que aproximadamente 10 ppm de cloruro, en base al peso total de la corriente de hidrocarburos y el efluente de la extrusora comprende uno o más compuestos de cloruro en una cantidad menor que la cantidad de cloruro en la corriente de hidrocarburos.
- 25

- La patente internacional WO2018025104 describe un proceso para procesar plásticos mixtos que comprende la pirólisis y la descloración simultáneas de los plásticos mixtos, comprendiendo el proceso poner en contacto los plásticos mixtos con un catalizador zeolítico en una unidad de pirólisis para producir un producto hidrocarbonado que comprende una fase gaseosa y una fase líquida; y separar el producto hidrocarbonado en una corriente gaseosa de hidrocarburos y una corriente líquida de hidrocarburos, en donde la corriente gaseosa de hidrocarburos comprende al menos una porción de la fase gaseosa del producto hidrocarbonado, en donde la corriente líquida de hidrocarburos comprende al menos una porción de la fase líquida del producto hidrocarbonado, en donde la corriente líquida de hidrocarburos comprende uno o más compuestos de cloruro en una cantidad de menos de aproximadamente 100 ppm en peso de cloruro, en base al peso total de la corriente líquida de hidrocarburos, y en donde la corriente líquida de hidrocarburos se caracteriza por una viscosidad de menos de aproximadamente 400 cP a una temperatura de 300 °C.
- 30
- 35

- La patente internacional WO 2018/127813 describe un proceso para producir propileno y cumeno que comprende convertir plásticos en líquido hidrocarbonado y gas de pirólisis en pirolizador; alimentar líquido hidrocarbonado a un hidroprocesador para producir producto hidrocarbonado y la primera corriente gaseosa; introducir el producto hidrocarbonado en un segundo separador para producir los primeros compuestos aromáticos C6 y producto refinado; alimentar el producto refinado al craqueador con vapor para producir producto del craqueador con vapor; introducir el producto del craqueador con vapor en un tercer separador para producir los segundos compuestos aromáticos C6, la tercera corriente de propileno, la segunda corriente insaturada C2-C4, el gas saturado C1-4 y el resto de productos hidrocarbonados; introducir gas de pirólisis y/o la primera corriente gaseosa al primer separador para producir la primera corriente de propileno, la primera corriente insaturada C2-C4 y la corriente gaseosa saturada; alimentar la primera y/o segunda corriente insaturada C2-C4 al reactor de metátesis para producir la segunda corriente de propileno; alimentar los primeros y/o segundos compuestos aromáticos C6 y la primera, segunda y/o tercera corriente de propileno a la unidad de alquilación para producir cumeno; y transportar el producto hidrocarbonado en equilibrio al pirolizador y/o hidroprocesador.
- 40
- 45
- 50

- El documento CN 101 845 323 describe un proceso para producir gasolina y gasóleo mediante aceite plástico. El aceite plástico se usa como materia prima que se va a destilar a través de reacción catalítica, y luego, el refinado de hidrogenación se lleva a cabo para producir gasolina y gasóleo de alta calidad. El proceso comprende en primer lugar, una etapa de obtención de destilado de gasolina y gasóleo del aceite plástico a través de destilación de reacción catalítica; a continuación, seleccionar la reacción de hidrogenación del destilado de gasolina y gasóleo en condiciones suaves en los catalizadores metálicos (metal noble o metal no noble) para eliminar las diolefinas; a continuación, llevar a cabo la reacción de refinado de hidrogenación en los catalizadores de sulfuro; eliminar los compuestos de monoeno a través de la reacción de saturación de hidrogenación de monoeno; y llevar a cabo la desulfuración, desnitrificación
- 55

y producción de eliminación de coloides para obtener gasolina y gasóleo sin olor extraño y de alta calidad.

El documento CN 104 726 134 describe un método para producir gasolina/gasóleo de alta calidad a partir de aceite plástico que contiene cloro, que pertenece a los campos técnicos de protección ambiental y energía. El método se caracteriza por comprender las siguientes etapas: inyectar aceite plástico que contiene cloro en una torre de descloración de alta temperatura llena de alúmina activa para realizar la descloración a alta temperatura, pulverizar una pequeña cantidad de disolución acuosa de NaOH en la parte superior de la torre de descloración a alta temperatura, y enviar el aceite plástico desclorado a una torre de destilación catalítica llena con un tamiz molecular/catalizador de alúmina para realizar la reacción y rectificación; y presurizar el aceite plástico sometido a destilación catalítica en una torre de hidrofinado, destilar el aceite destilado hidrofinado a presión normal, cortar en gasolina y gasóleo según la temperatura recuperada, y mezclar el aceite pesado del fondo de la torre y el aceite plástico que contiene cloro de materia prima para que reaccionen.

El documento JP H10 310778 describe cómo purificar un aceite hecho de residuos plásticos en un combustible de automoción de alta calidad usando una unidad de craqueo catalítico fluido sin el uso de hidrógeno donde 1-100 % en volumen de un aceite hecho de residuos plásticos y que contiene dienos, cloro y oxígeno se mezcla con una fracción de petróleo ≥ 250 °C en punto de ebullición, y la mezcla resultante se somete a una unidad de craqueo catalítico fluido.

El documento CN 103 980 938 describe un método para producir un combustible limpio adoptando aceite plástico que contiene cloro, y pertenece a los campos de la protección ambiental y tecnologías energéticas. El método se caracteriza comprendiendo las etapas de inyectar el aceite plástico que contiene cloro en una torre de destilación catalítica llena de un tamiz molecular/catalizador de alúmina para la reacción y rectificación; realizar el intercambio de calor en el aceite plástico que contiene cloro después del craqueo catalítico, alimentar el aceite plástico que contiene cloro después del intercambio de calor en una torre de hidrogenación en fase líquida de baja presión, y realizar la hidrogenación y descloración, en donde el catalizador usado es un catalizador metálico soportado; alimentar el aceite destilado después de la hidrogenación en fase líquida a una torre de lavado, circular la fase acuosa de la capa inferior en la parte inferior de la torre, comprimir el aceite destilado lavado de la capa superior, alimentar el aceite destilado a una torre de hidrofinado, hidrofinar con un catalizador de sulfuro, eliminar los compuestos de monoeno a través de la reacción de saturación de hidrogenación de monoeno, eliminar el azufre, nitrógeno y coloides para obtener gasolina mixta y gasóleo sin olor peculiar y con alta calidad, destilar para obtener aceite destilado de gasolina y gasóleo, y mezclar del aceite pesado en la parte inferior de la torre y el aceite plástico que contiene cloro que sirve como materia prima para reaccionar de nuevo.

El documento US2016264874 describe un proceso integrado para la conversión de residuos plásticos en productos de alto valor. El proceso permite la operación con un único reactor de hidroprocesamiento que proporciona hidrogenación, descloración e hidrocrqueo simultáneos de componentes de una corriente de hidrocarburos a especificaciones que cumplen los requisitos del craqueador con vapor, con la opción de desclorar adicionalmente la corriente de hidrocarburos tratada en una zona de pulido.

Los procesos descritos anteriormente se centran principalmente en la eliminación de impurezas de cloro. Sin embargo, hay otras impurezas en el aceite plástico de pirólisis que simplemente impiden el uso directo del aceite plástico de pirólisis en otros procesos como el craqueador con vapor. En efecto, el craqueador con vapor es muy sensible a la presencia de olefinas o de dienos, de compuestos con heteroátomos, y también a la presencia de silicio o de compuestos orgánicos de silicio. Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso mejorado para la purificación de aceite plástico de pirólisis antes de usarlo en otro proceso como en el craqueador con vapor.

En algunos otros casos, el aceite plástico de pirólisis se hidrogena o hidrocrquea antes de usarse adicionalmente como gasolina o tratarse en un craqueador con vapor. Estos tratamientos requieren altas cantidades de hidrógeno y altos costes operativos debido a la alta presión requerida. Para tener estos procesos competitivos, es necesario por lo tanto encontrar otro proceso que requiera menos hidrógeno y menor presión.

Compendio de la descripción

El objetivo de la presente descripción es proporcionar una corriente mejorada que se origina a partir de la pirólisis de residuos plásticos. En particular, el objetivo es mejorar el aceite plástico de pirólisis en olefinas tales como etileno y propileno. En una realización preferida, parte de la corriente mejorada que contiene parafina se usa adicionalmente en el proceso de craqueo con vapor para producir olefinas y compuestos aromáticos que pueden usarse adicionalmente para producir plástico.

La descripción se refiere a un proceso para producir olefinas a partir de una corriente de hidrocarburos que comprende aceite plástico de pirólisis que comprende las siguientes etapas:

a) Proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene al menos un 10 % en peso de aceite plástico de pirólisis, preferiblemente un 25 % en peso, incluso más preferiblemente un 50 % en peso, incluso más preferiblemente un 75 % en peso de aceite plástico de pirólisis, siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente o, alternativamente, proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene solo aceite plástico de pirólisis;

b) Opcionalmente poner en contacto el efluente obtenido en la etapa a) con gel de sílice, arcillas, óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, óxido de hierro, resinas de intercambio iónico, carbón activo, óxido de aluminio activo, tamices moleculares, óxido alcalino y/o soportes porosos que contienen hidróxido doble laminar modificado o no y gel de sílice, o cualquier mezcla de los mismos para atrapar silicio y/o metales y/o fósforo y/o trampas de halogenatos y/o agua;

- 5 c) realizar una etapa de hidrogenación selectiva a una temperatura que varía de 25 a 225 °C, preferiblemente 200 °C, una LHSV que varía de 1 a 10 h⁻¹, una presión que varía de 500 a 9000 kPa (5 a 90 barg) de modo que el efluente obtenido a la salida de dicha etapa de hidrogenación selectiva tenga preferiblemente un valor de dieno de como máximo 2,0 g de I₂/100 g, incluso preferiblemente como máximo 0,5 g de I₂/100 g, como se mide según la norma UOP 326
- 10 d) poner en contacto la corriente obtenida en la etapa c), que está preferiblemente diluida con un segundo diluyente, con un catalizador de craqueo que es un tamiz molecular de 10 MR y/o 12 MR a una temperatura que varía de 450 °C a 650 °C, una presión total que varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg) y/o con una presión parcial de hidrógeno que varía de 0 a 750 kPa (0 a 7,5 barg) para craquear las olefinas y/o parafinas de dicho aceite plástico de pirólisis en olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono
- 15 e) separar de los efluentes obtenidos en la etapa d) una primera corriente que contiene olefinas e hidrocarburos saturados que tienen como máximo 3 átomos de carbono, y una segunda corriente que contiene hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono
- f) recuperar de dicha primera corriente el etileno y el propileno.

La descripción es además notable porque una o más de las siguientes afirmaciones es verdadera:

- 20 - dicho aceite plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos tiene un punto de ebullición de partida de al menos 15 °C y un punto de ebullición final de como máximo 700 °C, preferiblemente como máximo 600 °C, incluso más preferiblemente 560 °C, más preferiblemente 450 °C, incluso más preferiblemente 350 °C, lo más preferido 250 °C y/o
- 25 - dicho aceite plástico de pirólisis tiene un valor de dieno de al menos 1,0, preferiblemente 1,5, preferiblemente 2, incluso más preferiblemente 5 g de I₂/100 g, a como máximo 50 g de I₂/100 g, como se mide según la norma UOP 326, y/o contiene más de 2 ppm en peso de metales y/o
- 30 - dicha corriente de hidrocarburos contiene preferiblemente al menos el 25 % en peso, más preferiblemente al menos el 50 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 75 % en peso de dicho aceite plástico de pirólisis y preferiblemente como máximo el 80 % en peso de aceite plástico de pirólisis, y/o como máximo el 90 % en peso, preferiblemente como máximo el 95 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 100 % en peso de dicho aceite plástico de pirólisis o, alternativamente, que proporciona una corriente de hidrocarburos que contiene sólo aceite plástico de pirólisis y/o
- 35 - dicho aceite plástico de pirólisis comprende al menos 5 ppm en peso de Si a preferiblemente como máximo 5000 ppm en peso, y/o al menos 1 ppm en peso de Cl a preferiblemente como máximo 5000 ppm en peso, y/o al menos 1 ppm en peso de P a preferiblemente como máximo 5000 ppm en peso en base al peso total de dicho aceite plástico de pirólisis
- 40 - dicho plástico de pirólisis se origina directamente, es decir, sin tratamiento o modificación adicional, a partir de un pirolizador de residuos plásticos donde los residuos plásticos se han pirolizado térmicamente o, alternativamente, dicho aceite plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos de la etapa a) se trata antes de la etapa b) en una o más de las unidades de pretratamiento segundas:
- En una unidad de desalación para eliminar sales solubles en agua
- En una etapa de tratamiento de eliminación de impurezas para eliminar compuestos de silicio, fósforo, metales y/o halogenados, preferiblemente mediante una extracción con disolvente o preferiblemente en un lecho protector, trabajando preferiblemente dicho lecho protector a una temperatura de como máximo 200 °C, y/o una LHSV entre 1 y
- 45 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg) en presencia de H₂ o en ausencia de H₂
- En una unidad de separación para extraer las partículas y gomas por filtración, centrifugación o una combinación de las dos técnicas; y/o
- En una unidad de deshidratación para eliminar el agua en dicha corriente de hidrocarburos para alcanzar un contenido de agua de menos del 0,1 % en volumen, preferiblemente de menos del 0,05 % en volumen según la norma ASTM D95.
- 50 - dicho primer diluyente se selecciona de una refinería olefínica o parafínica o corriente petroquímica que incluye butenos, gasolina de pirólisis de un craqueador con vapor, nafta craqueada ligera de un FCC, nafta de coquizador de un coquizador, o un hidrocarburo saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887, preferiblemente dicho primer diluyente es parte de dicha segunda

corriente recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.

- la concentración en peso de dicho aceite plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos a la entrada de la etapa de craqueo catalítico d) se elige de modo que el contenido total de olefinas en dicha corriente de hidrocarburos sea como máximo del 60 % en peso, preferiblemente como máximo del 55 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 50 % en peso, más preferiblemente del 20 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo del 15 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 10 % en peso.
- dicha trampa de la etapa b) es un gel de sílice, carbón activado, óxido de aluminio activado y/o tamices moleculares que trabajan a una temperatura que varía de 20 a 200 °C y/o una LHSV entre 1 a 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg), preferiblemente en presencia de H₂ o en ausencia de H₂.
- en dicha corriente de hidrocarburos al menos el 10 % en peso, preferiblemente el 15 % en peso, preferiblemente al menos el 25 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 50 % en peso de dicha corriente de hidrocarburos en base al peso total de dicha corriente de hidrocarburos tiene un punto de ebullición inicial de al menos 150 °C en base al peso total de dicha corriente de hidrocarburos.
- Con respecto a dicha etapa de hidrogenación selectiva de dicha corriente de hidrocarburos, es cierta una o más de las siguientes afirmaciones:
 - La LHSV varía de 1 a 6 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹,
 - La presión varía de 1500 a 5000 kPa (15-50 barg) o preferiblemente de 2500 a 4000 kPa (25 a 40 barg) en presencia de H₂, y/o la relación molar de H₂ a la suma molar total de alquinos y dienos en dicha corriente de hidrocarburos es de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 3 a como máximo 15
- Dicha etapa de hidrogenación selectiva se realiza en uno o más lechos catalíticos con preferiblemente un aumento de temperatura global de como máximo 150 °C, más preferiblemente de como máximo 100 °C, y/o un aumento de temperatura de como máximo 100 °C, más preferiblemente de como máximo 50 °C para cada lecho catalítico, preferiblemente con enfriamiento intermedio entre dichos lechos catalíticos, realizándose dicho enfriamiento preferiblemente con H₂ o con los efluentes de dicha etapa de hidrogenación selectiva
- dicha primera etapa se realiza en un reactor de lecho fijo preferiblemente sobre un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente seleccionado del grupo de Pt, Pd, Ni y/o mezcla de los mismos sobre un soporte tal como alúmina, titania, sílice, circonia, magnesia, carbono y/o mezclas de los mismos; preferiblemente dicho catalizador es un catalizador basado en Ni que se pasiva después de su reducción usando preferiblemente sulfuro de dialquilo tal como sulfuro de dimetilo (DMS) o sulfuro de dietilo (DES) o compuestos tiofénicos.
- dicha primera etapa puede realizarse también en un reactor de lecho fijo, preferiblemente sobre un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB, como por ejemplo Mo, W en combinación o no con un promotor seleccionado de al menos un metal del grupo VIII y/o VIIIB, como por ejemplo Ni y/o Co, y/o mezclas de los mismos, usándose estos metales en forma sulfurada y estando soportados preferiblemente sobre alúmina, titania, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos
- los efluentes obtenidos a la salida de dicha etapa de hidrogenación selectiva tienen un valor de dieno de como máximo 1,5 g de I₂/100 g, preferiblemente como máximo 1,0 g de I₂/100 g, aún más preferiblemente como máximo 0,5 g de I₂/100 g.
 - En lo que respecta a dicha etapa d) de poner en contacto la corriente obtenida en la etapa anterior con un catalizador de craqueo, es cierta una o más de las siguientes afirmaciones:
- la temperatura de la reacción de craqueo varía de 500 a 650 °C, más preferiblemente de 520 a 600 °C, aún más preferiblemente de 540 a 580 °C, normalmente aproximadamente de 560 °C a 580 °C;
 - la reacción de craqueo se realiza en un reactor de lecho fijo, o en un reactor de lecho móvil o en un reactor de lecho fluidizado;
 - la LHSV varía de 1 a 30 h⁻¹, preferiblemente de 5 a 20 h⁻¹, más preferiblemente de 5 a 15 h⁻¹
- La presión total en el reactor varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg), preferiblemente de 50 a 500 kPa (0,5 a 5 barg), más preferiblemente de 50 a 2000 kPa (0,5 a 2 barg);
 - La reacción de craqueo se realiza sin hidrógeno o el hidrógeno está presente a una presión de como máximo 250 kPa (2,5 barg), preferiblemente a una presión de como máximo 150 kPa (1,5 barg); preferiblemente en presencia de disulfuro de dimetilo a una concentración que varía de 50 a 300 ppm en peso, más preferiblemente a una concentración de 150 ppm en peso; y/o

- 5 - El catalizador se selecciona de SAPO-5 y similares que tienen una estructura AFI, SAPO-41 y similares que tienen una estructura AFO, SAPO-11 y similares que tienen una estructura AEL, estructura o SAPO-37, y similares que tienen una estructura FAU con preferiblemente un contenido de silicio que varía de 0,1 a 10 % en átomos, donde la suma de Al + P + Si es 100, o MFI, por ejemplo ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1; MEL, por ejemplo ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46; FER, por ejemplo Ferrierita, FU-9, ZSM-35; MTT, por ejemplo ZSM-23; MWW, por ejemplo MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49; TON por ejemplo ZSM-22, Theta-1, NU-10; EUO por ejemplo ZSM-50, EU-1; MFS por ejemplo ZSM-57; CON como CIT-1; y la familia ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro; preferiblemente el catalizador de craqueo es un silicato cristalino, silicato cristalino que contiene metal o un silicato cristalino desaluminado o cualquier mezcla de los mismos; lo más
- 10 preferiblemente el catalizador de craqueo tiene una estructura MFI o MEL modificada ventajosamente con los metales Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu o Ga o mezclas de los mismos con un contenido metálico preferiblemente de al menos el 0,1 % en peso y como máximo el 10 % en peso; preferiblemente, el catalizador de craqueo es una zeolita modificada con P, zeolita modificada con fósforo, preferiblemente preparada en base a la familia MFI, MOR, MEL, clinoptilolita o FER, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 que tiene una relación inicial Si/Al ventajosamente entre 4 y
- 15 500
- después de la etapa e), los hidrocarburos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono se separan de dicha segunda corriente para craquearse adicionalmente preferiblemente reciclándolos en la etapa d).
- Los hidrocarburos que tienen al menos 7 átomos de carbono se separan de dicha segunda corriente, se hidrogenan y/o se hidrotratan y se envían al menos parcialmente a un craqueador con vapor para craquearse en olefinas.
- 20 - El proceso para purificación comprende la etapa preliminar a1) de proporcionar una corriente de residuos plásticos; a2) pirolizar dicha corriente de residuos plásticos a una temperatura de al menos 200 °C; a3) recuperar un efluente pirolizador y separar dicho efluente pirolizador en una fracción de hidrocarburos C1 a C4, una fracción que tiene un intervalo de ebullición mayor que 350 °C y una fracción que es dicho aceite plástico de pirólisis; a4) enviar dicha fracción que tiene un intervalo de ebullición mayor que 350 °C a un FCC, o una unidad de hidrocrqueo, un coquizador
- 25 o un reductor de viscosidad o mezclar dicha fracción que tiene un intervalo de ebullición mayor que 350 °C en petróleo crudo o petróleo crudo cortado para refinarse adicionalmente.
- dicho aceite plástico de pirólisis procede directamente de la pirólisis de residuos plásticos sin transformación o separación química adicional.
- 30 - Después de la etapa e), los hidrocarburos que tienen un punto de ebullición mayor que 350 °C se eliminan de dicha segunda corriente y se convierten adicionalmente en un FCC, o una unidad de hidrocrqueo, un coquizador o un reductor de viscosidad o se mezclan en petróleo crudo o en un corte de petróleo crudo para refinarse adicionalmente.
- dicho segundo diluyente se incorpora en la etapa d) de modo que el contenido de olefinas en la etapa de entrada d) sea como máximo del 60 % en peso, preferiblemente como máximo del 55 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 50 % en peso, siendo una corriente de refinería olefínica o parafínica, o parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e), incluso más preferiblemente dicho segundo diluyente es una nafta que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 38 a 150 °C, como se mide con el método ASTM D2887 o un disolvente hidrocarbonado saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887, preferiblemente siendo N-pentano o disolvente isoparafínico, o cualquier mezcla de los mismos.
- 35 - un lecho protector para atrapar partículas sólidas se localiza en la parte superior de dicha etapa de hidrogenación selectiva.
- dicha corriente hidrocarbonada contiene sólo aceite plástico de pirólisis o, alternativamente, dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos 25 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, incluso más preferiblemente 75 % en peso, incluso más preferiblemente 90 % en peso, de aceite plástico de pirólisis, siendo la otra parte de dicha
- 45 corriente de hidrocarburos un primer diluyente.
- El proceso de esta descripción es ventajoso porque no requiere etapas complejas de purificación de la corriente de plástico pirolizado antes de su conversión en productos químicos de alto valor. El uso del proceso de craqueo permite craquear y purificar simultáneamente la corriente de aceite plástico de pirólisis. Finalmente, parte de los hidrocarburos obtenidos al final del proceso inventivo se puede enviar sin purificación adicional a la unidad craqueadora con vapor.
- 50 El proceso de la descripción también es ventajoso porque el proceso de craqueo catalítico no consume H₂. A veces se usa una cubierta de H₂ para evitar reacciones no deseadas. Sin embargo, el H₂ no se consume significativamente. Por lo tanto, los costes de funcionamiento del proceso son limitados. El proceso de la descripción también aprovecha la presencia de olefinas en los aceites plásticos de pirólisis. En lugar de hidrogenar estas olefinas para formarlas últimas al craquear el hidrocarburo obtenido en un craqueador con vapor, las olefinas ya presentes en el aceite plástico de pirólisis se convierten en olefinas valiosas tales como etileno y propileno.
- 55

Definiciones

Para los fines de la descripción, se dan las siguientes definiciones:

- 5 Los términos "alcano" o "alcanos", tal como se usan en la presente memoria, describen hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , y por lo tanto consiste enteramente en átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; véase por ejemplo, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2a ed. (1997). El término "alcanos" en consecuencia describe alcanos no ramificados ("parafinas normales" o "n-parafinas" o "n-alcanos" o "parafinas") y alcanos ramificados ("isoparafinas" o "isoalcanos") pero excluye los naftenos (cicloalcanos). A veces se les denomina mediante el símbolo "HC-".
- 10 Los términos "olefina" o "alqueno", como se usan en la presente memoria, se refieren a un compuesto hidrocarbonado insaturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. A veces se les denomina mediante el símbolo "HC=".
- Los términos "alquino" como se usan en la presente memoria se refieren a un compuesto hidrocarbonado insaturado que contiene al menos un triple enlace carbono-carbono.
- 15 El término "hidrocarburo" se refiere a los alcanos (hidrocarburos saturados), cicloalcanos, compuestos aromáticos e hidrocarburos insaturados juntos.
- Como se usa en la presente memoria, los términos "alcoholes Cnúmero.", "alquenos Cnúmero." o "hidrocarburos Cnúmero.", en donde "número." es un número entero positivo, pretende describir respectivamente todos los alcoholes, alquenos o hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono. Además, el término "alcoholes Cnúmero.+", "alquenos Cnúmero.+", o "hidrocarburos Cnúmero.+", pretende describir todas las moléculas de alcohol, moléculas de alqueno o moléculas de hidrocarburos que tienen número o más átomos de carbono. Por consiguiente, la expresión "alcoholes C5+" pretende describir una mezcla de alcoholes que tienen 5 o más átomos de carbono.
- 20 La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) se define como el peso horario de flujo por unidad de peso de catalizador y la velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) se define como el volumen horario de flujo por unidad de volumen de catalizador.
- 25 Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" como se usan en la presente memoria son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas del método adicionales no enumerados. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".
- 30 La enumeración de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, fracciones comprendidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se hace referencia a, por ejemplo, varios elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La enumeración de los puntos finales también incluye los valores de punto final indicados en sí mismos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico enumerado en la presente memoria pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.
- 35 El término "conversión" significa la fracción molar (es decir, porcentaje) de un reactivo convertido en un producto o productos. El término "selectividad" se refiere al porcentaje de reactivo convertido que se convirtió en un producto específico.
- Los términos "% en peso", "% en volumen" o "% en moles" se refieren a un peso, volumen o porcentaje molar de un componente, respectivamente, en base al peso total, el volumen total de material o moles totales, que incluye el componente. En un ejemplo no limitante, 10 gramos de componente en 100 gramos del material es 10 % en peso de componentes.
- 40 El término "nafta" se refiere a la definición general usada en la industria del petróleo y del gas. En particular, se refiere a un hidrocarburo que se origina a partir de la destilación de petróleo crudo que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C como se mide por la norma ASTM D2887. La nafta no contiene sustancialmente olefinas ya que los hidrocarburos se originan a partir de petróleo crudo. Generalmente se considera que una nafta tiene un número de carbonos entre C3 y C11, aunque el número de carbonos puede alcanzar en algún caso C15. También se admite generalmente que la densidad de nafta varía de 0,65 a 0,77 g/ml.
- 45 El término "aceite plástico de pirólisis" se refiere a los productos líquidos obtenidos una vez que los residuos plásticos se han pirolizado térmicamente. El proceso de pirólisis se entenderá como un proceso de craqueo térmico no selectivo. La pirólisis implica la rotura de las cadenas poliméricas por calentamiento a temperaturas moderadas (aprox. 400-600 °C). En lugar de descomponer el polímero en sus monómeros originales, la pirólisis tiende a hacer una gama de compuestos de cadena más corta, similares de muchas maneras a las mezclas de hidrocarburos encontradas en el petróleo crudo y los productos de petróleo. A veces se usa un catalizador para reducir la temperatura de funcionamiento. El plástico pirolizado puede ser de cualquier tipo. Por ejemplo, el plástico que se piroliza puede ser polietileno, polipropileno, poliestireno, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, etc. Estos aceites plásticos de pirólisis
- 50
- 55

contienen parafinas, i-parafinas (isoparafinas), dienos, alquinos, olefinas, naftenos y componentes aromáticos. El aceite plástico de pirólisis también puede contener impurezas tales como cloruros orgánicos, compuestos orgánicos de silicio, metales, sales, compuestos de azufre y nitrógeno, etc. El origen del plástico que conduce al aceite plástico de pirólisis es el residuo plástico sin limitación en el origen o en la naturaleza del plástico. La composición del aceite plástico de pirólisis depende del tipo de plástico pirolizado. Sin embargo, está constituido principalmente por hidrocarburos que tienen de 1 a 50 átomos de carbono e impurezas.

El término Valor de dieno (DV) o Valor de anhídrido maleico (MAV) corresponde a la cantidad de anhídrido maleico (expresada como equivalentes de yodo) que reaccionará con 100 partes de aceite en condiciones específicas. Es una medida de los dobles enlaces conjugados en el aceite. Un mol de anhídrido maleico corresponde a 1 doble enlace conjugado. Un método conocido para cuantificar el dieno es la norma UOP 326: Valor de dieno mediante reacción de adición de anhídrido maleico. El término valor de dieno (DV) se refiere al método analítico por valoración expresado en g de yodo por 100 g de muestra. El término valor de anhídrido maleico (MAV) se refiere al método analítico por titulación expresado en mg de ácido maleico por g de muestra. Existe una correlación entre el $MAV = DV \times 3,863$ ya que 2 moles de yodo corresponden a 1 mol de anhídrido maleico.

El término número de bromo corresponde a la cantidad de bromo en gramos que reaccionan por 100 gramos de una muestra. El número indica la cantidad de olefinas en una muestra. Se determina en gramos de Br₂ por 100 gramos de disolución (g de Br₂/100 g) y se puede medir, por ejemplo, según el método ASTM D1159.

El término índice de bromo es el número de miligramos de bromo que reaccionan con 100 gramos de muestra. Se determina en miligramos de Br₂ por 100 g de disolución (mg de Br₂/100 g) y se puede medir, por ejemplo, según el método ASTM D2710.

El término punto de ebullición usado se refiere al punto de ebullición generalmente usado en la industria del petróleo y del gas. Se miden a presión atmosférica. El punto de ebullición inicial se define como el valor de temperatura cuando se forma la primera burbuja de vapor. El punto de ebullición final es la temperatura más alta que puede alcanzarse durante una destilación convencional. A esta temperatura, ya no se puede impulsar más vapor a las unidades de condensación. La determinación del punto de ebullición inicial y final es conocida per se en la técnica. Dependiendo del intervalo de ebullición de la mezcla, se pueden determinar usando diversos métodos estandarizados tales como, por ejemplo, la norma ASTM D2887 relacionada con la distribución del intervalo de ebullición de fracciones de petróleo mediante cromatografía de gases. Para composiciones que contienen hidrocarburos más pesados, se puede usar alternativamente la norma ASTM D7169. Los intervalos de ebullición de los destilados también se pueden medir ventajosamente usando la norma ASTM D7500.

El área superficial y el volumen poroso se miden mediante adsorción de N₂ usando mediciones de área superficial habituales. En particular, se pueden usar mediciones de área superficial tales como la medición "BET" (es decir, la norma ASTM D3663 para el área superficial y la norma D4365 para el volumen poroso). También se pueden considerar otras técnicas bien conocidas en la técnica, tales como las técnicas de adsorción de mercurio (norma ASTM D4284). Todas las mediciones y gráficos de datos como se utilizan en la presente memoria se hicieron con un analizador Micromeritics® Tristar 3000®. Área superficial: El área superficial total se determinó mediante análisis de sorción de N₂ según la norma ASTM D 4365-95 (aprobada nuevamente en 2008). El diámetro de poro y el volumen de poro se determinaron según la norma D4641-94 (aprobada de nuevo en 2006).

La concentración de metales en la matriz hidrocarbonada puede determinarse mediante cualquier método conocido en la técnica. En particular, los métodos de caracterización relevantes incluyen métodos XRF o ICP-AES. El experto en la técnica sabe qué método es el más adaptado a cada metal y a qué matriz hidrocarbonada.

Los rasgos, estructuras, características o realizaciones particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como será evidente para un experto en la materia a partir de esta descripción, en una o más realizaciones.

Descripción de las figuras

- La Figura 1 describe un posible esquema de proceso según la descripción. El aceite plástico de pirólisis se diluye y se trata opcionalmente en una unidad de deshidratación. A continuación se trata adicionalmente sobre trampas para eliminar el silicio, los metales y el Ca, el Mg, si los hubiera. Se puede realizar un hidrotratamiento opcional a baja temperatura para eliminar los dienos y alquinos si los hay. La corriente se trata entonces en un proceso de craqueo catalítico donde las olefinas y/o parafinas de cadena larga se convierten en olefinas ligeras, concretamente etileno y propileno. El efluente del proceso de craqueo catalítico se separa entonces en una primera y una segunda corriente. La segunda corriente que es una corriente líquida contiene principalmente C₇₊ y la primera corriente que es una corriente gaseosa contiene etileno, propileno y también hidrocarburos saturados. Opcionalmente, los C₄ a C₆ se separan y reciclan en la unidad de craqueo catalítico. La segunda corriente puede enviarse, por ejemplo, al craqueo con vapor sin purificaciones adicionales. La corriente gaseosa se trata opcionalmente sobre un depurador cáustico para eliminar las impurezas tales como HCl, H₂S y NH₃. Los hidrocarburos saturados de la corriente gaseosa pueden craquearse posteriormente en un craqueador con vapor sin purificación adicional.

- La Figura 2 muestra la destilación simulada del producto líquido restante después de la prueba catalítica del ejemplo 1 (después de la sustracción de la contribución de n-C5).

- Figura 3: el valor de dieno se representa como una función de la temperatura de reacción en el caso del ejemplo 3.

Descripción detallada de la descripción

5 Con respecto a la corriente de hidrocarburos, puede contener un primer diluyente. En ese caso, dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos el 10 % en peso de aceite plástico de pirólisis. En una realización preferida, dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos un 25 % en peso de aceite plástico de pirólisis, preferiblemente al menos un 50 % en peso de aceite plástico de pirólisis, incluso más preferiblemente un 75 % en peso de aceite plástico de pirólisis, en la realización más preferida al menos un 90 % en peso de aceite plástico de pirólisis. También es posible
10 usar aceite plástico de pirólisis puro. En este último caso, la corriente de hidrocarburos es sólo aceite plástico de pirólisis. El otro componente de dicha corriente de hidrocarburos es dicho primer diluyente. Este primer diluyente puede ser cualquier diluyente capaz de limitar el aumento de temperatura en dicha etapa c) de la hidrogenación selectiva.

Con respecto al primer diluyente, puede ser cualquier corriente de refinería o petroquímica olefínica o parafínica, que incluye butenos, gasolina de pirólisis de un craqueador con vapor, nafta craqueada ligera de un FCC, nafta de coquizador de un coquizador. También puede ser cualquier hidrocarburo saturado, que tenga un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887. También puede ser cualquier mezcla de corriente olefínica o parafínica.
15

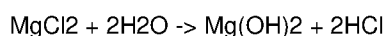
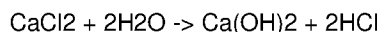
Con respecto al segundo diluyente, puede usarse cualquier tipo de corriente de hidrocarburos siempre que el contenido olefínico en la etapa de entrada d) sea como máximo del 60 % en peso, preferiblemente como máximo del 55 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 50 % en peso. Por consiguiente, dicho segundo diluyente puede ser una corriente de refinería o petroquímica olefínica o parafínica. En una realización preferida, dicho segundo diluyente puede ser una nafta que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 38 a 150 °C, como se mide con el método ASTM D2887. El diluyente también puede ser un disolvente hidrocarbonado saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887.
20 Por ejemplo, también se puede elegir N-pentano o disolvente isoparafínico tomado del grado Isane suministrado por Total Fluid tal como IP100, IP120, IP140.
25

Ventajosamente, dicho primer diluyente y dicho segundo diluyente son iguales. Ventajosamente, se usa únicamente dicho primer diluyente o se usa únicamente dicho segundo diluyente. En la realización más preferida, parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e) se usa como dicho primer diluyente y/o como dicho segundo diluyente.

30 Con respecto a la deshidratación opcional de la corriente de hidrocarburos, consiste en cualquier método conocido en la técnica para eliminar el agua presente en una corriente de hidrocarburos. Como ejemplos no limitantes, el agua se puede eliminar por decantación seguido de separación. El agua también se puede eliminar en un tambor de evaporación instantánea. La corriente de hidrocarburos puede tratarse alternativamente o además de los otros métodos descritos, sobre un desecante como alúmina o tamiz molecular. Los diversos métodos descritos
35 anteriormente pueden usarse independientemente o en cualquier combinación.

Con respecto a la etapa de desalación opcional, consiste en las técnicas de desalación conocidas en la técnica. Por ejemplo, los desaladores típicos comprenden uno o más tanques en los que se añaden dicha corriente de hidrocarburos y agua. La corriente de hidrocarburos y el agua se mezclan intensamente para mejorar la interfase de fases, típicamente situada más arriba del tanque de sedimentación. Las sales de la corriente de hidrocarburos se extraen a través de la fase acuosa.
40

La desalación es una operación de lavado con agua realizada debido al efecto negativo de las sales en los procesos situados más abajo debido a la formación de incrustaciones, corrosión y desactivación del catalizador. Estas sales pueden encontrarse en dos formas: disueltas en gotitas de agua emulsionadas en el aceite plástico de pirólisis, como una emulsión de agua en aceite, o sólidos amorfos o cristalinos en suspensión. Los efectos negativos de estas sales en procesos situados más abajo son: formación de depósitos salinos como incrustaciones donde se vaporiza agua y corrosión por formación de ácido clorhídrico a partir de la hidrólisis de cloruros de magnesio y calcio a altas temperaturas (aproximadamente 350 °C) de la siguiente manera:
45



50 La desalación implica mezclar aceite plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos con agua de lavado, usando una válvula de mezclado o mezcladores estáticos para garantizar un contacto apropiado entre el aceite plástico de pirólisis y el agua, y luego pasarlos a un recipiente de separación, donde se logra la separación entre las fases acuosa e hidrocarbonada. Puesto que en este proceso se pueden formar emulsiones, existe el riesgo de remanente de agua en la fase orgánica. Con el fin de superar este problema, se añaden desemulsionantes químicos para
55 promover la rotura de la emulsión o se aplica un campo eléctrico a través del recipiente de sedimentación para fusionar las gotitas de agua salada polar y, por lo tanto, se logra la separación de agua salada.

Con el fin de mejorar la mezcla eficaz entre las fases hidrocarbonada y acuosa y asegurar la extracción apropiada de las sales y minerales en la fase acuosa, se usa una válvula mezcladora sobre la que una caída de presión da como resultado una tensión cortante sobre las gotitas que promueve un contacto íntimo de agua y aceite. Además de la válvula mezcladora, se pueden usar dispositivos de premezcla situados más arriba, tales como boquillas de pulverización o mezcladoras estáticas. La tensión cortante necesita optimizarse para alcanzar el equilibrio correcto entre gotitas más pequeñas, lo que mejora el contacto entre las fases pero sin embargo da como resultado una emulsión más estable.

Posteriormente, la mezcla va al desalador, un tanque cilíndrico horizontal que proporciona un tiempo de residencia suficientemente largo para separar la mezcla de agua y aceite en dos fases. Algunos diámetros de las gotitas de agua son tan pequeños que no se separan por gravedad; así, se usa un campo electrostático entre dos electrodos instalados en el desalador para promover la coalescencia.

Quando la emulsión es demasiado estable y se rompe sólo lentamente, pueden usarse desémulsionantes. Los desémulsionantes son tensioactivos, cuando están presentes a baja concentración, interactúan con las interfases del sistema, alterando las energías libres interfaciales de esas interfases. En particular, se pueden esperar tensioactivos aniónicos lipófilos en el aceite plástico de pirólisis, que resultan de la presencia de poliésteres, policarbonato y poliamidas y de la presencia de aditivos como, antioxidantes y estabilizantes de UV, que contienen fenoles, otros compuestos aromáticos oxigenados y compuestos que contienen fósforo y agentes deslizantes, como amidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, estearatos metálicos (por ejemplo, estearato de zinc). Un rompedor de la emulsión reducirá la tensión interfacial y dará como resultado la coalescencia. Un desémulsionante hidrófilo equilibrará al tensioactivo lipófilo.

En una realización, el agente desémulsionante se puede elegir entre agua, vapor, ácidos, disoluciones cáusticas, agentes complejantes y sus mezclas. Los ácidos son, por ejemplo, ácidos fuertes, en particular ácidos inorgánicos, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico. Los agentes complejantes son, por ejemplo, ácidos orgánicos débiles (o sus anhídridos correspondientes) tales como ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido málico, ácido maleico, ácido fumárico, aminoácido aspártico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Preferiblemente, el agente desémulsionante comprende agua, vapor, ácido fosfórico, ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido málico, ácido fumárico, aminoácido aspártico, ácido etilendiaminotetraacético, álcali, sales, agentes quelantes, éteres corona o anhídrido maleico.

Con respecto a las trampas para silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos, consiste en gel de sílice, arcillas, óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, óxido de hierro, resinas de intercambio iónico, carbón activo, óxido de aluminio activo, tamices moleculares y/o soportes porosos que contienen hidróxido doble laminar modificado o no y gel de sílice, o cualquier mezcla de los mismos usada en las técnicas de lecho fijo conocidas en la técnica. La trampa es capaz de capturar silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos, eligiéndose preferiblemente entre Ca, Mg, Hg mediante absorción y/o adsorción o también puede estar constituida por uno o más lechos protectores activos con una porosidad adaptada. Puede trabajar con o sin cobertura de hidrógeno. La trampa puede estar constituida por una masa adsorbente tal como, por ejemplo, una alúmina hidratada. También se pueden usar tamices moleculares para atrapar silicio. También se puede usar otro adsorbente tal como gel de sílice, por ejemplo. La trampa de silicio es capaz preferiblemente de atrapar silicio orgánico. En efecto, es posible que el silicio presente en las corrientes esté en forma de silicio orgánico.

En una realización preferida, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con carbono activado. El carbono activado posee preferiblemente una alta área superficial (600-1600 m²/g), y es preferiblemente de naturaleza porosa e hidrófoba. Esas propiedades conducen a una adsorción superior de moléculas no polares o moléculas poco ionizadas. Por lo tanto, el carbono activado se puede usar para reducir, por ejemplo, el siloxano de la alimentación líquida a una temperatura de 20 a 150 °C, a presiones de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar) o de la alimentación vaporizada de 150 a 400 °C a una presión de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar). La regeneración del adsorbente saturado se puede realizar mediante calentamiento mientras se usa un gas de barrido.

En una realización preferida, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con sílice o gel de sílice. El gel de sílice es un material poroso amorfo, la fórmula molecular normalmente como (SiO₂)·nH₂O y a diferencia del carbón activado, el gel de sílice posee polaridad, que es más favorable para la adsorción de moléculas polares. Debido a los enlaces -Si-O-Si-, los siloxanos exhiben un carácter polar parcial, que puede contribuir a adsorberse sobre la superficie del gel de sílice. La fuerza de adsorción del gel de sílice es a menudo lo suficientemente débil, lo que permite la regeneración del gel de sílice mediante tratamiento térmico por encima de 150 hasta 300 °C usando un gas de barrido.

En una realización preferida, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con tamices moleculares. Los tamices moleculares son sustancias de aluminosilicato hidratado, con la fórmula química Na₂O·Al₂O₃·nSiO₂·xH₂O que posee una estructura de capacidad de intercambio iónico y poroso regular cristalino tridimensional. En comparación con el gel de sílice, los tamices moleculares favorecen la adsorción de alta polaridad. La regeneración de los absorbentes agotados puede conseguirse mediante calentamiento a alta temperatura para eliminar siloxano. A menudo, la regeneración es menos eficiente ya que los siloxanos podrían reaccionar irreversiblemente con el tamiz molecular. En una realización más preferida, los tamices moleculares se intercambian

iónicamente o se impregnan con un elemento básico tal como Na. Los niveles de impregnación de Na₂O varían de 3-10 % en peso normalmente y el tipo de tamiz es normalmente de la estructura cristalina A o faujasita.

- En una realización preferida, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con óxido de aluminio activado. El óxido de aluminio activado posee una gran área superficial (100-600 m²/g), que muestra alta afinidad por siloxanos pero también por óxido polar, ácidos orgánicos, sales alcalinas y agua. Puede ser una alúmina promovida que contiene metales alcalinos o alcalinotérreos o tierras raras, siendo el contenido en peso total de estos elementos dopantes menor que 20 % en peso, seleccionándose los elementos dopantes preferiblemente de Na, K, Ca, Mg, La, o mezclas de los mismos. También puede ser una alúmina promovida por metal donde el metal se selecciona del metal del grupo VI-B con actividad hidrogenante tal como Mo, W y/o del metal del grupo VIII, tal como Ni, Fe, Co.
- Normalmente, se podrían usar catalizadores soportados por alúmina de hidroprocesamiento frescos o gastados tales como los desarrollados por Axens (ACT 971, ACT 981 y ACT 991) para eliminar compuestos de silicio. El área superficial y la textura de los soportes, así como la formulación, se han optimizado para maximizar la eliminación y retención de silicio sin comprometer la actividad de hidrotratamiento del catalizador.
- Con respecto a la eliminación de silicio de una alimentación, el catalizador situado en la entrada superior del lecho tiene la menor actividad de hidrotratamiento y la mayor capacidad para acumular silicio en comparación con las capacidades de las porciones situadas más abajo de un catalizador o lechos de catalizadores diferentes. En la realización preferida en donde se emplean al menos dos catalizadores diferentes, el catalizador situado en la parte superior del lecho tiene la capacidad más alta para recoger silicio, mientras que los catalizadores situados más abajo tienen capacidades de silicio decrecientes y actividades de hidrotratamiento crecientes.
- En otra realización, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con óxido alcalino. El óxido alcalino para el tratamiento a alta temperatura, tal como óxido de calcio (CaO), tiene una fuerte actividad para degradar siloxanos y se puede usar como adsorbente no regenerable a una temperatura entre 150 y 400 °C.
- En otra realización, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con soportes porosos que contienen hidróxidos dobles laminares, que son preferiblemente una hidrotalcita. La hidrotalcita puede comprender uno o más metales con capacidad hidrogenante seleccionados del grupo VIB o Grupo VIII, preferiblemente Mo. Esos metales pueden estar soportados sobre la superficie de la hidrotalcita, o pueden haber sido añadidos a la estructura real del hidróxido doble laminar, en sustitución completa o parcial; como ejemplo, pero sin limitar el alcance de la presente invención, el metal divalente, normalmente Mg, puede intercambiarse por Ni, o el metal trivalente, sustituirse por Fe en lugar de Al.
- Los adsorbentes sólidos mencionados anteriormente pueden usarse solos o en combinación con el fin de optimizar la eliminación de silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos.
- En otra realización, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos se atrapan con un lecho protector multicapa que comprende al menos dos capas en donde la capa en la parte superior del lecho se selecciona de gel de sílice, arcillas, óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, óxido de hierro, resinas de intercambio iónico, carbón activo, óxido de aluminio activo, tamices moleculares y en donde la capa en la parte inferior del lecho se selecciona de gel de sílice, arcillas, óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, óxido de hierro, resinas de intercambio iónico, carbón activo, óxido de aluminio activo, tamices moleculares. Más preferiblemente, dicha capa en la parte superior del lecho protector comprende gel de sílice y/o carbón activo y dicha capa en la parte inferior del lecho protector comprende tamices moleculares y/u óxido de aluminio activo.
- En otra realización, cuando el aceite plástico de pirólisis contiene altas cantidades de HCl y/o compuestos halogenados (concretamente al menos 500 ppm en peso de HCl en base a la cantidad total de aceite plástico de pirólisis), se pueden usar adsorbentes particulares tales como sílice, arcillas, tales como bentonita, hidrotalcita, óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, tales como óxidos de hierro, óxidos de cobre, óxido de zinc, óxido de sodio, óxido de calcio, óxido de magnesio, alúmina y alúmina promovida alcalina o alcalinotérrea, óxido de hierro (hematita, magnetita, goetita), resinas de intercambio iónico o combinaciones de los mismos. En la realización más preferida, el silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos que contienen al menos 500 ppm en peso de HCl en base a la cantidad total de aceite plástico de pirólisis se atrapan con alúmina activada. Como el HCl es una molécula polar, interactúa con sitios polares en la superficie de la alúmina tales como los grupos hidroxilo. El mecanismo de eliminación se basa predominantemente en la adsorción física y baja temperatura y se requiere un área superficial de alúmina alta para maximizar la capacidad para la eliminación de HCl. Las moléculas de HCl permanecen físicamente adsorbidas como una capa superficial sobre la alúmina y pueden ser eliminadas reversiblemente mediante purgado en caliente. Las alúminas promovidas son un híbrido en el que una alta superficie específica de alúmina se ha impregnado con un óxido metálico básico o sales similares, a menudo de sodio o calcio. La superficie de alúmina elimina el HCl a través de los mecanismos descritos anteriormente, sin embargo, el promotor reacciona químicamente con el HCl dando un mecanismo adicional de eliminación de cloruro denominado como absorción química. Usando óxido de sodio como ejemplo del promotor, el HCl se captura mediante la formación de cloruro de sodio. Esta reacción química es irreversible a diferencia de la adsorción física y su velocidad está favorecida por una temperatura más alta. Los protectores de cloruro de alúmina promovida son muy eficaces para alimentaciones líquidas debido a la naturaleza irreversible y a la alta velocidad de la reacción química una vez que el HCl alcanza el sitio reactivo.

Otra clase de absorbentes químicos combina óxidos de Na, Zn y Al en los que los dos primeros reaccionan con HCl para formar fases de cloruro complejas, por ejemplo Na_2ZnCl_4 y las reacciones químicas son irreversibles. Los documentos U.S. 4.639.259 y 4.762.537 se refieren al uso de sorbentes a base de alúmina para eliminar HCl de las corrientes de gas. Los documentos U.S. 5.505.926 y 5.316.998 describen un sorbente de alúmina promovido para eliminar HCl de corrientes líquidas incorporando un óxido de metal alcalino tal como sodio en exceso de 5 % en peso sobre una base de alúmina activada. Otros productos a base de Zn varían del tipo de óxido metálico mixto compuesto por ZnO y Na_2O y/o CaO. La velocidad de reacción se mejora con un aumento en la temperatura del reactor para esos óxidos básicos (mixtos).

Con respecto al lecho protector opcional para atrapar partículas sólidas, se sitúa en la parte superior de dicha hidrogenación selectiva para eliminar las partículas sólidas que quedan en la alimentación, tales como partículas de coque procedentes de tubos de calentamiento, incrustaciones de hierro de corrosión, impurezas disueltas tales como hierro, arsénico, compuestos que contienen calcio, cloruro sódico, silicio contenido en aditivos situados más arriba, etc. Frecuentemente se usan materiales de clasificación que tienen un alto espacio vacío para acumular y "almacenar" estas partículas. La filtración de alimentación eficaz para eliminar partículas en combinación con una alta clasificación de huecos proporciona una mitigación más larga de la acumulación de caída de presión. En una realización preferida, dicho lecho protector para atrapar partículas sólidas tiene un tamaño de partícula continuamente decreciente que incluye una región de 25 a 150 centímetros de partículas, que tiene una fracción de intervalo de 0,3 a 2,0 cm de diámetro. Puesto que dichos lechos protectores para atrapar partículas sólidas están diseñados específicamente para manejar los contaminantes, ayudan a prolongar la vida del catalizador de hidrotratamiento y requieren menos cambios totales de catalizador.

Con respecto a la etapa de tratamiento de eliminación de impurezas para eliminar silicio, fósforo, metales y/o compuestos halogenados, consiste preferiblemente en una unidad de extracción con disolvente. El disolvente puede ser agua, alcohol, NaOH, KOH, etc. Por ejemplo, la extracción de silicio con NaOH descrita en la patente COMET (patente europea EP2643432B1), la unidad de extracción de metales y disolventes usada en el refinado de aceites usados.

Con respecto a la etapa de hidrogenación selectiva, consiste principalmente en la fase de hidrogenación para saturar el dieno conjugado y los alquinos. Dependiendo de la composición de la corriente de hidrocarburos, la primera etapa de hidrotratamiento se realiza en fase líquida o en modo de lecho percolador. Esta etapa es bien conocida en la unidad de craqueo con vapor como la hidrogenación en 1ª etapa de la gasolina de pirólisis. La etapa de hidrogenación selectiva hidrogenará el dieno y, en particular, los enlaces de dieno conjugado y acetilénico. La etapa de hidrogenación selectiva conducirá a una disminución del valor de dieno. La disminución del valor de dieno observado entre la entrada y la salida de la etapa de hidrogenación selectiva debería ser de al menos el 10 %, preferiblemente al menos el 25 %, como se mide según la norma UOP 326.

Con respecto al catalizador de craqueo de la etapa d), puede ser cualquier catalizador ácido capaz de provocar el craqueo de las olefinas y/o parafinas de cadena larga contenidas en el aceite plástico de pirólisis bajo dichas condiciones. El catalizador de craqueo no contiene preferiblemente metales nobles. En particular, el catalizador de craqueo de olefinas preferiblemente no contiene Pt, ni Pd ni Au. A modo de ejemplo, puede ser: tamices moleculares, zeolitas modificadas (que incluyen zeolitas modificadas con P), una zeolita laminar tal como ITQ-2, aluminofosfatos metálicos. Por ejemplo, se puede usar un catalizador conocido tal como un catalizador ácido sólido de, por ejemplo, un mineral de arcilla tal como caolín, tal como Al-MCM41, tal como un fosfato de aluminio.

El catalizador se emplea en condiciones de reacción particulares mediante las cuales el craqueo catalítico de las olefinas C_4+ y/o parafinas C_7+ se produce fácilmente. Pueden producirse diferentes rutas de reacción en el catalizador. Puede entenderse que el craqueo catalítico comprende un proceso que produce moléculas más cortas a través de la rotura de enlaces.

En una realización preferida, el catalizador de craqueo es un aluminofosfato poroso cristalino que contiene ventajosamente al menos un anillo de 10 y/o 12 miembros en la estructura.

El aluminofosfato cristalino poroso puede ser uno que esté comprendido por aluminio y fósforo que están parcialmente sustituidos por silicio, boro, Ni, Zn, Mg, Mn tal como un aluminofosfato metálico cristalino poroso. La estructura de dichos aluminofosfatos porosos cristalinos puede ser, por ejemplo, aquellas que se identifican mediante códigos para zeolitas descritas anteriormente como AEL, AFI, AFO o FAU.

El aluminofosfato cristalino poroso anterior es preferiblemente un silicoaluminofosfato cristalino poroso. Específicamente, se pueden mencionar SAPO5, y similares que tienen una estructura AFI, SAPO41, y similares que tienen una estructura AFO, SAPO11, y similares que tienen una estructura AEL, estructura o SAPO37, y similares que tienen una estructura FAU.

Según otra realización específica, los catalizadores adecuados para el presente proceso son los tamices moleculares de silicoaluminofosfato, en particular del grupo AEL con ejemplo típico el tamiz molecular SAPO-11. El tamiz molecular SAPO-11 se basa en el ALPO-11, que tiene esencialmente una relación Al/P de 1 átomo/átomo. Durante la síntesis, se añade el precursor de silicio y la inserción de silicio en la estructura de ALPO da como resultado un sitio ácido en

la superficie de los microporos del tamiz anular de 10 miembros. El contenido de silicio varía de 0,1 a 10 % en átomos (donde la suma de Al + P + Si es 100).

Se pueden usar diversos productos de zeolita comerciales, o es posible usar zeolitas que se han sintetizado mediante un método conocido descrito en la técnica.

- 5 Según una realización preferida, el catalizador de craqueo es un silicato cristalino que contiene ventajosamente al menos un anillo de 10 miembros en la estructura. A modo de ejemplo, es la familia MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierita, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), CON (CIT-1) y ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro.
- 10 Ventajosamente, el catalizador de craqueo de olefinas es un silicato cristalino, un silicato cristalino que contiene metal o un silicato cristalino desaluminado.

El silicato cristalino puede tener una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100 y se selecciona ventajosamente entre el MFI y el MEL. El silicato cristalino puede modificarse ventajosamente con los metales Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu o Ga y mezclas de los mismos. En este último caso, el contenido de metal es preferiblemente al menos 0,1 % en peso.

15

El silicato cristalino desaluminado es ventajosamente tal que se elimina aproximadamente el 10 % en peso del aluminio. Dicha desaluminación se realiza ventajosamente mediante una vaporización seguida opcionalmente de una lixiviación.

En otra realización preferida, el catalizador de silicato cristalino se mezcla con un ligante, preferiblemente un ligante inorgánico, y se conforma a una forma deseada, por ejemplo, gránulos. El ligante se selecciona para que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el proceso de la descripción. El ligante es un material inorgánico seleccionado de arcillas, sílice, silicato metálico, boratos metálicos, óxidos metálicos tales como ZrO_2 y/o metales, o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos.

20

Según una realización preferida, el catalizador de craqueo es una zeolita modificada con P (zeolita modificada con fósforo). Dichos tamices moleculares modificados con fósforo se pueden preparar en base a la familia de tamices moleculares microporosos MFI, MOR, MEL, clinoptilolita o FER, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 que tienen una relación inicial de Si/Al ventajosamente entre 4 y 500. Las zeolitas modificadas con P de esta receta se pueden obtener en base a silicatos cristalinos baratos con una baja relación de Si/Al (por debajo de 30).

25

A título de ejemplo, dicha zeolita modificada con P se prepara mediante un proceso que comprende en este orden:

- 30 - seleccionar una zeolita (ventajosamente con una relación de Si/Al entre 4 y 500) entre H^+ o la forma de NH_4^+ de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48;
- introducir P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos 0,05 % en peso de P;
- separación del sólido del líquido si lo hay;
- 35 - una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación.

La zeolita con baja relación de Si/Al se ha preparado previamente con o sin adición directa de un molde orgánico.

Opcionalmente, el proceso para preparar dicha zeolita modificada con P comprende las etapas de vaporización y lixiviación. El método consiste en vaporización seguida de lixiviación. Los expertos en la materia saben generalmente que el tratamiento con vapor de zeolitas, da como resultado que el aluminio abandona la estructura de la zeolita y se encuentra como óxidos de aluminio en y fuera de los poros de la zeolita. Esta transformación se conoce como desaluminación de zeolitas y este término se usará a lo largo del texto. El tratamiento de la zeolita vaporizada con una disolución ácida da como resultado la disolución de los óxidos de aluminio fuera de la estructura. Esta transformación se conoce como lixiviación y este término se usará a lo largo del texto. A continuación, la zeolita se separa, ventajosamente por filtración, y opcionalmente se lava. Se puede prever una etapa de secado entre las etapas de filtrado y lavado. La disolución después del lavado puede separarse, a modo de ejemplo, filtrando del sólido o evaporando.

40

45

Puede introducirse P por cualquier medio o, a modo de ejemplo, según la receta descrita en los documentos US 3.911.041, US 5.573.990 y US 6.797.851.

50 El catalizador hecho de una zeolita modificada con P puede ser la propia zeolita modificada con P o puede ser la zeolita modificada con P formulada en un catalizador combinándola con otros materiales que proporcionan dureza o actividad catalítica adicional al producto catalizador acabado. Ventajosamente, se introduce al menos una parte del fósforo en la zeolita antes de la conformación. En una realización específica, el precursor con P formado puede

modificarse adicionalmente con los metales seleccionados de Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu según la receta descrita en las patentes internacionales WO 09092779 y WO 09092781.

La separación del líquido del sólido se realiza ventajosamente filtrando a una temperatura entre 0-90 °C, centrifugado a una temperatura entre 0-90 °C, evaporando o equivalente.

- 5 Opcionalmente, la zeolita puede secarse después de la separación antes del lavado. Ventajosamente, dicho secado se realiza a una temperatura entre 40-600 °C, ventajosamente durante 1-10 h. Este secado puede procesarse en una condición estática o en un flujo de gas. Se puede usar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte.

10 La etapa de lavado se puede realizar durante el filtrado (etapa de separación) con una porción de agua fría (<40 °C) o caliente (>40 pero <90 °C) o el sólido se puede someter a una disolución de agua (1 kg de sólido/4 litros de disolución de agua) y tratarse en condiciones de reflujo durante 0,5-10 h seguido de evaporación o filtrado.

La etapa de equilibrado final se realiza ventajosamente a la temperatura de 400-800 °C en presencia de vapor durante 0,01-48 h. Ventajosamente, la presión parcial de vapor es de al menos 10 kPa (0,1 bar). Se puede alimentar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte junto con vapor.

15 Según una realización preferida, la zeolita modificada con fósforo se prepara mediante un proceso que comprende en ese orden:

- seleccionar una zeolita (ventajosamente con una relación Si/Al entre 4 y 500, de 4 a 30 en una realización específica) entre la forma H⁺ o NH₄⁺ de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48;
 - vaporizar a una temperatura que varía de 400 a 870 °C durante 0,01-200 h;
 - lixiviar con una disolución ácida acuosa en condiciones eficaces para eliminar una parte sustancial de Al de la zeolita;
 - introducir P con una disolución acuosa que contiene la fuente de P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos 0,05 % en peso de P;
 - separación del sólido del líquido;
 - una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado;
 - una etapa de calcinación.
- 20
- 25

Opcionalmente, entre la etapa de vaporización y la etapa de lixiviación hay una etapa intermedia tal como, a modo de ejemplo, contacto con polvo de sílice y secado.

30 Opcionalmente, la lixiviación e introducción de P se realizan simultáneamente usando una mezcla ácida que comprende fósforo para realizar la lixiviación.

Ventajosamente, la MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 seleccionada (o la forma H⁺ o NH₄⁺ de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48) tiene una relación atómica inicial de Si/Al de 100 o inferior y de 4 a 30 en una realización específica. La conversión a la forma H⁺ o NH₄⁺ es conocida per se y se describe en los documentos US 3911041 y US 5573990.

35 Ventajosamente, el contenido final de P es al menos 0,05 % en peso y preferiblemente entre 0,3 y 7 % en peso. Ventajosamente, al menos el 10 % de Al, con respecto a la zeolita original MFI, MEL, FER, MOR y clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48, se ha extraído y eliminado de la zeolita mediante lixiviación.

40 A continuación, la zeolita se separa de la disolución de lavado o se seca sin separación de la disolución de lavado. Dicha separación se realiza ventajosamente por filtración. A continuación, la zeolita se calcina, a modo de ejemplo, a 400 °C durante 2-10 horas.

45 En la etapa de tratamiento con vapor, la temperatura es preferiblemente de 420 a 870 °C, más preferiblemente de 480 a 760 °C. La presión es preferiblemente presión atmosférica y la presión parcial del agua puede variar de 13 a 100 kPa. La atmósfera de vapor contiene preferiblemente de 5 a 100 % en volumen de vapor con de 0 a 95 % en volumen de un gas inerte, preferiblemente nitrógeno. El tratamiento con vapor se lleva a cabo preferiblemente durante un periodo de 0,01 a 200 horas, ventajosamente de 0,05 a 200 horas, más preferiblemente de 0,05 a 50 horas. El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino formando alúmina.

50 La lixiviación se puede hacer con un ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminatriacético, ácido etilendiaminatetraacético, ácido

tricloraacético, ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (por ejemplo, la sal sódica) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales. Los otros ácidos inorgánicos pueden comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido metanosulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o una sal de dicho ácido (por ejemplo, las sales de sodio o amonio) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales.

- 5 El contenido de P residual se ajusta por la concentración de P en la disolución ácida acuosa que contiene la fuente de P, las condiciones de secado y un proceso de lavado si lo hay. Se puede prever una etapa de secado entre las etapas de filtrado y lavado.

Dicha zeolita modificada con P puede usarse como tal como catalizador. En otra realización, se puede formular en un catalizador combinándolo con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto catalítico acabado. Los materiales que pueden mezclarse con la zeolita modificada con P pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales ligantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, fosfatos, alúmina o sol de alúmina, titania, circonia, cuarzo, sílice o sol de sílice, y mezclas de los mismos. Estos componentes son eficaces en la densificación del catalizador y en el aumento de la resistencia del catalizador formulado. El catalizador puede formularse en gránulos, esferas, extruirse en otras formas, o formarse en partículas secas por pulverización. La cantidad de zeolita modificada con P que está contenida en el producto catalizador final varía de 10 a 90 por ciento en peso del catalizador total, preferiblemente 20 a 70 por ciento en peso del catalizador total.

La etapa de equilibrado final se realiza ventajosamente a la temperatura de 400-800 °C en presencia de vapor durante 0,01-48 h. Ventajosamente, la presión parcial de vapor es de al menos 10 kPa (0,1 bar). Se puede alimentar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte junto con vapor.

Un posible catalizador para el craqueo de olefinas se describe en la patente internacional WO2009098262.

Con respecto a las condiciones de operación de la etapa d), la reacción de craqueo se puede realizar en un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho móvil típico es del tipo de reformado catalítico continuo. El proceso también se puede realizar continuamente usando un par de reactores oscilantes paralelos.

Las condiciones de operación de la etapa d) se seleccionan para desfavorecer reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de parafinas, compuestos aromáticos y precursores de coque. Las condiciones de operación emplean así una alta velocidad espacial, una baja presión y una alta temperatura de reacción. Preferiblemente, la LHSV varía de 1 a 30 h⁻¹, preferiblemente de 5 a 20 h⁻¹, más preferiblemente de 5 a 15 h⁻¹. Las cargas de alimentación hidrocarbonadas se alimentan preferiblemente a una presión de entrada total suficiente para transportar las cargas de alimentación a través del reactor. Preferiblemente, la presión total en el reactor varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg), preferiblemente de 0,5 a 5 barg, más preferiblemente de 50 a 200 kPa (0,5 a 2 barg). El uso de una presión parcial de olefina baja, por ejemplo presión atmosférica, tiende a disminuir la incidencia de reacciones de transferencia de hidrógeno en el proceso de craqueo, lo que a su vez reduce el potencial de formación de coque que tiende a reducir la estabilidad del catalizador. El craqueo de las olefinas y/o parafinas de cadena larga se realiza preferiblemente a una temperatura de entrada de la carga de alimentación de 500 a 650 °C, más preferiblemente de 520 a 600 °C, aún más preferiblemente de 540 a 580 °C, normalmente aproximadamente de 560 °C a 580 °C. De acuerdo con un aspecto preferido de la presente descripción, el gas hidrógeno se puede introducir en la carga de alimentación que contiene olefinas preferiblemente a una presión parcial de hidrógeno entre 100 y 750 kPa (1 y 7,5 barg). Normalmente, la adición de hidrógeno a la carga de alimentación permite aumentar el tiempo de ciclo entre regeneraciones sucesivas del catalizador. Sin embargo, el proceso inventivo es ventajoso porque el consumo de H₂ permanece muy bajo, si no nulo. Con respecto a la etapa e), la separación de los efluentes de la etapa d) se realiza por cualquier medio, que son conocidos per se. Ejemplos no limitantes de separación incluyen destilación y evaporación instantánea.

Con respecto a la purificación de la primera corriente en la etapa e), preferiblemente se puede realizar con un depurador cáustico. Se puede usar una unidad de depuración que contiene una disolución cáustica (por ejemplo, una disolución de hidróxido de sodio en agua). Permite eliminar (por ejemplo, mediante reacción, adsorción, absorción o combinación de los mismos) gases que contienen azufre y cloro de la corriente gaseosa para producir la corriente de gas tratada que puede integrar adicionalmente la sección de purificación situada más abajo del craqueador con vapor. Esta etapa de purificación permite integrar la corriente de gas obtenida en una planta de craqueador con vapor existente.

Con respecto a la pirólisis plástica residual, un ejemplo de un proceso de pirólisis para residuos plásticos se describe en la patente de EE.UU. núm. 8 895 790 o en los documentos US2014/0228606 y en WO 2016/009333.

En un pirolizador de residuos plásticos, se colocan plásticos mixtos (por ejemplo, residuos plásticos) en una unidad de pirólisis o pirolizador. En la unidad de pirólisis, el residuo plástico se convierte mediante pirólisis en un producto de pirólisis, en donde el producto de pirólisis comprende una fase gaseosa (por ejemplo, gases de pirólisis, tales como gases C₁ a C₄, hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) principalmente) y una fase líquida que es aceite plástico de pirólisis. Los residuos plásticos pueden incluir residuos plásticos posconsumo, tales

como residuos plásticos mixtos. Los plásticos mixtos pueden comprender plásticos no clorados (por ejemplo, poliolefinas, polietileno, polipropileno, poliestireno, copolímeros, etc.), plásticos clorados (por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), etc.), y similares, o mezclas de los mismos. Generalmente, los residuos plásticos comprenden moléculas de cadena larga o hidrocarburos poliméricos. Los residuos plásticos también pueden incluir neumáticos usados.

La unidad de pirólisis puede ser cualquier recipiente adecuado configurado para convertir los residuos plásticos en productos en fase gaseosa y en fase líquida (por ejemplo, simultáneamente). El recipiente puede configurarse para una operación en fase gaseosa, fase líquida, fase vapor-líquido, fase gas-sólido, fase líquido-sólido o fase en suspensión. El recipiente puede contener uno o más lechos de material inerte o catalizador de pirólisis que comprende arena, zeolita, alúmina, un catalizador de craqueo catalítico, o combinaciones de los mismos. Generalmente, el catalizador de pirólisis es capaz de transferir calor a los componentes sometidos al proceso de pirólisis en la unidad de pirólisis. Alternativamente, la unidad de pirólisis puede funcionar sin ningún catalizador (por ejemplo, pirólisis térmica pura). La unidad de pirólisis puede funcionar adiabáticamente, isotérmicamente, no adiabáticamente, no isotérmicamente o combinaciones de las mismas. Las reacciones de pirólisis de esta descripción se pueden llevar a cabo en una sola etapa o en múltiples etapas. Por ejemplo, la unidad de pirólisis puede ser dos recipientes reactores conectados de manera fluida en serie.

En una configuración donde la unidad de pirólisis comprende dos recipientes, el proceso de pirólisis puede dividirse en una primera etapa que se realiza en un primer recipiente y en una segunda etapa conectada de manera fluida más abajo de la primera etapa que se realiza en el segundo recipiente. Como se apreciará por un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, la segunda etapa puede mejorar la pirólisis de una corriente de producto de pirólisis intermedia que fluye desde la primera etapa a la segunda etapa, para proporcionar un producto de pirólisis que fluye desde la segunda etapa. En algunas configuraciones, la primera etapa puede utilizar el craqueo térmico de los residuos plásticos, y la segunda etapa puede utilizar el craqueo térmico o catalítico de los residuos plásticos para proporcionar el producto de pirólisis que fluye desde la segunda etapa. Alternativamente, la primera etapa puede utilizar el craqueo catalítico de los residuos plásticos, y la segunda etapa puede utilizar el craqueo térmico o catalítico de los residuos plásticos para proporcionar el producto de pirólisis que fluye desde la segunda etapa.

En algunas configuraciones, la unidad de pirólisis puede incluir uno o más equipos configurados para convertir plásticos mixtos en productos en fase gaseosa y en fase líquida. El uno o más equipos pueden contener o no un material inerte o catalizador de pirólisis como se describió anteriormente. Los ejemplos de dicho equipo incluyen uno o más de extrusoras calentadas, horno giratorio calentado, reactores de tipo tanque calentado, reactores de lecho empaquetado, reactores de lecho fluidizado burbujeante, reactores de lecho fluidizado circulante, recipientes calentados vacíos, superficies calentadas encerradas donde el plástico fluye hacia abajo a lo largo de la pared y rompe, recipientes rodeados por hornos u hornos industriales, o cualquier otro equipo adecuado que ofrezca una superficie calentada para ayudar en el craqueo.

La unidad de pirólisis puede configurarse para pirolizar (por ejemplo, craquear), y en algún aspecto (por ejemplo, cuando se añade hidrógeno a la unidad de pirólisis), hidrogenar adicionalmente componentes de la corriente de residuos plásticos alimentada a la unidad de pirólisis. Los ejemplos de reacciones que pueden producirse en la unidad de pirólisis incluyen, pero no se limitan a, isomerización de una o más parafinas normales a una o más i-parafinas, apertura selectiva del anillo de una o más cicloparafinas a una o más i-parafinas, craqueo de moléculas de longitud de cadena larga a moléculas de longitud de cadena corta, eliminación de heteroátomos de hidrocarburos que contienen heteroátomos (por ejemplo, descloración), hidrogenación de coque generado en el proceso, o combinaciones de los mismos.

En una o más configuraciones de la unidad de pirólisis, se puede utilizar un gas de purga del espacio de cabeza en toda o una parte de la(s) etapa(s) de pirólisis (conversión de residuos plásticos en productos en fase líquida y/o en fase gaseosa) para mejorar el craqueo de plásticos, producir productos valiosos, proporcionar una alimentación para el craqueo con vapor, o combinaciones de los mismos. El gas de purga del espacio de cabeza puede incluir hidrógeno (H₂), gases de hidrocarburos C₁ a C₄ (por ejemplo, alcanos, metano, etano, propano, butano, isobutano), gases inertes (por ejemplo, nitrógeno (N₂), argón, helio, vapor) y similares, o combinaciones de los mismos. El uso de un gas de purga del espacio de cabeza ayuda en la descloración en la unidad de pirólisis, cuando el residuo plástico comprende plásticos clorados. El gas de purga del espacio de cabeza puede introducirse en la unidad de pirólisis para ayudar en la eliminación de los compuestos volátiles arrastrados en los plásticos mixtos fundidos presentes en la unidad de pirólisis.

Se puede añadir una corriente que contiene hidrógeno (H₂) a la unidad de pirólisis para enriquecer el entorno de la unidad de pirólisis con H₂, ayudar a extraer el cloruro de hidrógeno atrapado en la unidad de pirólisis, proporcionar un entorno local rico en hidrógeno en la masa fundida o líquido de pirólisis, o combinaciones de los mismos; por ejemplo, a través de una corriente que contiene H₂ alimentada directamente a la unidad de pirólisis independientemente de la corriente de residuos plásticos. En algunos aspectos, también se puede introducir H₂ junto con la corriente a la unidad de pirólisis, con medidas de seguridad adecuadas incorporadas para el manejo de hidrógeno con alimentación de plásticos.

La unidad de pirólisis puede facilitar cualquier reacción de los componentes de la corriente de residuos plásticos en presencia de, o con, hidrógeno. Pueden producirse reacciones tales como la adición de átomos de hidrógeno a dobles enlaces de moléculas insaturadas (por ejemplo, olefinas), dando como resultado moléculas saturadas (por ejemplo, parafinas, i-parafinas, naftenos). Adicional o alternativamente, las reacciones en la unidad de pirólisis pueden provocar una ruptura de un enlace de un compuesto orgánico, con una reacción y/o reemplazo posterior de un heteroátomo con hidrógeno.

El uso de hidrógeno en la unidad de pirólisis puede tener efectos beneficiosos de i) reducir el coque como resultado del craqueo, ii) mantener el catalizador usado (si lo hay) en el proceso en una condición activa, iii) mejorar la eliminación de cloruro de la corriente de manera que el producto de pirólisis de la unidad de pirólisis esté sustancialmente desclorado con respecto a la corriente de residuos plásticos, lo que minimiza el requisito de eliminación de cloruro en unidades situadas más abajo de la unidad de pirólisis, iv) hidrogenar olefinas, v) reducir las diolefinas en el producto de pirólisis, vi) ayudar a operar la unidad de pirólisis a temperaturas reducidas para los mismos niveles de conversión de la corriente de residuos plásticos en la unidad de pirólisis, o combinaciones de i) - vi).

Los procesos de pirólisis en la unidad de pirólisis pueden ser de baja severidad o de alta severidad. Los procesos de pirólisis de baja severidad pueden ocurrir a una temperatura de menos de aproximadamente 450 °C, alternativamente 250 °C a 450 °C, alternativamente 275 °C a 425 °C, o alternativamente 300 °C a 400 °C, y pueden producir aceites de pirólisis ricos en mono y diolefinas, así como una cantidad significativa de compuestos aromáticos. Los procesos de pirólisis de alta severidad pueden ocurrir a una temperatura igual o mayor que aproximadamente 450 °C, alternativamente 450 °C a 750 °C, alternativamente 500 °C a 700 °C, o alternativamente 550 °C a 650 °C, y pueden producir aceites de pirólisis ricos en compuestos aromáticos, así como más productos gaseosos (en comparación con la pirólisis de baja severidad). Como se apreciará por un experto en la técnica, un proceso de pirólisis de alta severidad conducirá a la formación de más olefinas y diolefinas. Estas olefinas y diolefinas no pueden recuperarse fácilmente. Por lo tanto, se requiere el hidrotratamiento de la presente descripción.

Un producto de pirólisis puede recuperarse como un efluente de la unidad de pirólisis y transportarse (por ejemplo, hacerse fluir, por ejemplo, mediante bombeo, gravedad, diferencial de presión, etc.) a una unidad de separación de pirólisis. El producto de pirólisis puede separarse en la unidad de separación de pirólisis en una corriente de gas de pirólisis y un aceite plástico de pirólisis usado adicionalmente en la etapa a) de la presente descripción. La unidad de separación por pirólisis puede comprender cualquier separador de gas-líquido adecuado, tal como un separador de vapor-líquido, separadores de aceite-gas, separadores de gas-líquido, desgasificadores, deslicuadores, depuradores, trampas, tambores de evaporación instantánea, tambores de succión de compresor, separadores por gravedad, separadores centrífugos, separadores de paletas de filtro, almohadillas eliminadoras de vapor, coalescedores de líquido-gas, columnas de destilación y similares, o combinaciones de los mismos.

Con respecto al craqueador con vapor, es conocido per se en la técnica. La carga de alimentación del craqueador con vapor además de la corriente obtenida a través del proceso de la invención puede ser etano, gas licuado de petróleo, nafta o gasóleos. El gas licuado del petróleo (LPG) consiste esencialmente en propano y butanos. Los gasóleos tienen un intervalo de ebullición de aproximadamente 200 a 350 °C, que consiste en hidrocarburos C10 a C22, incluyendo parafinas esencialmente lineales y ramificadas, parafinas cíclicas y compuestos aromáticos (incluyendo mono-, nafto- y poli-aromáticos).

En particular, los productos de craqueo obtenidos a la salida del craqueador con vapor pueden incluir etileno, propileno y benceno, y opcionalmente hidrógeno, tolueno, xilenos y 1,3-butadieno.

En una realización preferida, la temperatura de salida del craqueador con vapor puede variar de 800 a 1200 °C, preferiblemente de 820 a 1100 °C, más preferiblemente de 830 a 950 °C, más preferiblemente de 840 °C a 920 °C. La temperatura de salida puede influir en el contenido de productos químicos de alto valor en los productos de craqueo producidos mediante el presente proceso.

En una realización preferida, el tiempo de residencia en el craqueador con vapor, a través de la sección de radiación del reactor donde la temperatura está entre 650 y 1200 °C, puede variar de 0,005 a 0,5 segundos, preferiblemente de 0,01 a 0,4 segundos.

En una realización preferida, el craqueo con vapor se realiza en presencia de vapor en una relación de 0,1 a 1,0 kg de vapor por kg de carga de alimentación de hidrocarburos, preferiblemente de 0,25 a 0,7 kg de vapor por kg de carga de alimentación de hidrocarburos en el craqueador con vapor, preferiblemente en una relación de 0,35 kg de vapor por kg de mezcla de carga de alimentación, para obtener productos de craqueo como se ha definido anteriormente.

En una realización preferida, la presión de salida del reactor puede variar de 50 a 150 kPa (500 a 1500 mbar), preferiblemente de 70 a 100 kPa (700 a 1000 mbar), más preferiblemente puede ser de aproximadamente 85 kPa (850 mbar). El tiempo de residencia de la alimentación en el reactor y la temperatura se deben considerar juntos. Una presión de funcionamiento más baja da como resultado la formación más fácil de olefinas ligeras y una formación de coque reducida. La presión más baja posible se logra (i) manteniendo la presión de salida del reactor lo más cerca posible de la presión atmosférica en la succión del compresor de gas craqueado (ii) reduciendo la presión de los

hidrocarburos por dilución con vapor (que tiene una influencia sustancial en la ralentización de la formación de coque). La relación de vapor/carga de alimentación puede mantenerse a un nivel suficiente para limitar la formación de coque.

El efluente del craqueador con vapor contiene carga de alimentación sin reaccionar, olefinas deseadas (principalmente etileno y propileno), hidrógeno, metano, una mezcla de compuestos de C4 (principalmente isobutileno y butadieno), gasolina de pirólisis (compuestos aromáticos en el intervalo de C6 a C8), etano, propano, diolefinas (acetileno, metilacetileno, propadieno) e hidrocarburos más pesados que hierven en el intervalo de temperatura del combustible (combustible de pirólisis). Este gas craqueado se enfría rápidamente a 338-510 °C para detener las reacciones de pirólisis, minimizar reacciones consecutivas y recuperar el calor sensible en el gas generando vapor a alta presión en intercambiadores de calor de línea de transferencia (TLE) paralelos. En plantas basadas en carga de alimentación gaseosa, la corriente de gas enfriada con TLE fluye hacia adelante a una torre de enfriamiento directo con agua, donde el gas se enfría adicionalmente con agua fría recirculante. En plantas basadas en cargas de alimentación líquida, un prefraccionador precede a la torre de enfriamiento directo con agua para condensar y separar la fracción de combustible del gas craqueado. En ambos tipos de plantas, las porciones principales del vapor de dilución y la gasolina pesada en el gas craqueado se condensan en la torre de enfriamiento directo con agua a 35-40 °C. El gas de enfriamiento con agua se comprime posteriormente a aproximadamente 2500-3500 kPa (25-35 bar) en 4 o 5 etapas. Entre las etapas de compresión, se eliminan el agua condensada y la gasolina ligera, y el gas craqueado se lava con una disolución cáustica o con una disolución de amina regenerativa, seguido de una disolución cáustica, para eliminar los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂). El gas craqueado comprimido se seca con un desecante y se enfría con refrigerantes de propileno y etileno a temperaturas criogénicas para el fraccionamiento posterior del producto: desmetanización del extremo frontal, despropanización del extremo frontal o desetanización del extremo frontal.

La descripción puede definirse adicionalmente usando las siguientes realizaciones:

La realización 1, que no forma parte de la invención, se refiere a un proceso para producir olefinas a partir de una corriente de hidrocarburos que comprende aceite plástico de pirólisis que comprende las siguientes etapas:

a) Proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene al menos un 10 % en peso de aceite plástico de pirólisis, preferiblemente un 25 % en peso, incluso más preferiblemente un 50 % en peso, incluso más preferiblemente un 75 % en peso, siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente;

b) Poner en contacto opcionalmente el efluente obtenido en la etapa anterior con una trampa de silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos, y/o trampa de agua;

c) realizar opcionalmente una etapa de hidrogenación selectiva a una temperatura de como máximo 200 °C de modo que los efluentes obtenidos a la salida de dicha etapa de hidrogenación selectiva tengan un valor de dieno de como máximo 3 g de I₂/100 g, preferiblemente como máximo 2,0 g de I₂/100 g, incluso más preferiblemente como máximo 0,5 g de I₂/100 g, como se mide según la norma UOP 326;

d) poner en contacto la corriente obtenida en la etapa anterior, estando preferiblemente diluida con un segundo diluyente, siendo un catalizador de craqueo un tamiz molecular de 10 MR y/o 12 MR a una temperatura que varía de 450 °C a 650 °C y una presión total que varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg) para craquear las olefinas y/o parafinas de dicho aceite plástico de pirólisis en olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono;

e) separar de los efluentes obtenidos en la etapa anterior una primera corriente que contiene olefinas e hidrocarburos saturados que tienen como máximo 3 átomos de carbono, y una segunda corriente que contiene hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono;

f) recuperar de dicha primera corriente el etileno y el propileno.

Realización 2. Proceso según la realización anterior en donde dicho aceite plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos tiene un punto de ebullición de partida de al menos 15 °C, y un punto de ebullición final de preferiblemente 560 °C, más preferiblemente 450 °C, incluso más preferiblemente 350 °C, lo más preferiblemente 250 °C.

Realización 3. Proceso según cualquiera de las realizaciones anteriores en donde dicho aceite plástico de pirólisis tiene un valor de dieno de al menos 1,5, preferiblemente 2, incluso más preferiblemente 5 g de I₂/100 g, a como máximo 50 g de I₂/100 g como se mide según la norma UOP 326, y/o contiene más de 2 ppm en peso de metales.

Realización 4. Proceso según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos 25 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, incluso más preferiblemente al menos 75 % en peso de dicho aceite plástico de pirólisis y preferiblemente como máximo 80 % en peso de aceite plástico de pirólisis, y/o como máximo 90 % en peso, preferiblemente como máximo 95 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo 100 % en peso de dicho aceite plástico de pirólisis.

Realización 5. Proceso según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho primer diluyente se selecciona de una refinería olefínica o parafínica o corriente petroquímica que incluye butenos, gasolina de pirólisis de un craqueador con vapor, nafta craqueada ligera de un FCC, nafta de coquizador de un coquizador, o un hidrocarburo

saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887, preferiblemente dicho primer diluyente es parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.

5 Realización 6 (no forma parte de la invención). Proceso según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la concentración en peso de dicho aceite plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos a la entrada de la etapa de craqueo catalítico d) se elige de modo que el contenido total de olefinas en dicha corriente de hidrocarburos sea como máximo del 60 % en peso, preferiblemente como máximo del 55 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 50 % en peso.

10 La realización 7 es parte de la invención cuando la realización 1 no incluye la etapa b) pero incluye dicha etapa de hidrogenación selectiva. En el proceso de esta realización según cualquiera de las realizaciones 1 a 5, con respecto a dicha etapa de hidrogenación selectiva de dicha corriente de hidrocarburos:

- La temperatura de entrada varía de 25 a 200 °C;

- La LHSV varía de 1 a 10 h⁻¹, preferiblemente de 1 a 6 h⁻¹, incluso más preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹;

15 - La presión varía de 500 a 9000 kPa (5 a 90 barg), preferiblemente de 1500 a 5000 kPa (15 a 50 barg) o preferiblemente de 2500 a 4000 kPa (25 a 40 barg) en presencia de H₂, y/o la relación molar de H₂ a la suma molar total de alquinos y dienos en dicha corriente de hidrocarburos es de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 3 a como máximo 15;

20 - opcionalmente, dicha etapa de hidrogenación selectiva se realiza en uno o más lechos catalíticos con preferiblemente un aumento de temperatura global de como máximo 150 °C, más preferiblemente de como máximo 100 °C, y/o un aumento de temperatura de como máximo 100 °C, más preferiblemente de como máximo 50 °C para cada lecho catalítico, con preferiblemente enfriamiento intermedio entre dichos lechos catalíticos, realizándose dicho enfriamiento preferiblemente con H₂ o con los efluentes de dicha etapa de hidrogenación selectiva;

25 - opcionalmente, dicha primera etapa se realiza en un reactor de lecho fijo, preferiblemente sobre un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente seleccionado del grupo de Pt, Pd, Ni y/o mezcla de los mismos sobre un soporte tal como alúmina, titania, sílice, circonia, magnesia, carbono; preferiblemente dicho catalizador es un catalizador con base de Ni que se pasiva después de su reducción usando preferiblemente sulfuro de dialquilo tal como sulfuro de dimetilo (DMS) o sulfuro de dietilo (DES) o compuestos tiofénicos;

30 - opcionalmente, dicha primera etapa también se puede realizar en un reactor de lecho fijo, preferiblemente sobre un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB, como por ejemplo Mo, W, en combinación o no con un promotor seleccionado de al menos un metal del grupo VIII y/o VIIIB, como por ejemplo Ni y/o Co, y/o una mezcla de los mismos, usándose estos metales en forma sulfurada y estando soportados preferiblemente sobre alúmina, titania, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos;

35 - y los efluentes obtenidos a la salida de dicha etapa de hidrogenación selectiva tienen un valor de dieno de como máximo 1,5 g de I₂/100 g, preferiblemente como máximo 1,0 g de I₂/100 g, aún más preferiblemente como máximo 0,5 g de I₂/100 g.

La realización 8 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5. En el proceso de esta realización, para dicha etapa d) de poner en contacto la corriente obtenida en la etapa anterior con un catalizador de craqueo, es cierto uno o más de las siguientes afirmaciones:

40 - la temperatura de la reacción de craqueo varía de 500 a 650 °C, más preferiblemente de 520 a 600 °C, aún más preferiblemente de 540 a 580 °C, normalmente aproximadamente de 560 °C a 580 °C;

- la reacción de craqueo se realiza en un reactor de lecho fijo, o en un reactor de lecho móvil o en un reactor de lecho fluidizado;

- la LHSV varía de 1 a 30 h⁻¹, preferiblemente de 5 a 20 h⁻¹, más preferiblemente de 5 a 15 h⁻¹;

45 - La presión total en el reactor varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg), preferiblemente de 50 a 500 kPa (0,5 a 5 barg), más preferiblemente de 50 a 200 kPa (0,5 a 2 barg);

- La reacción de craqueo se realiza sin hidrógeno o está presente el hidrógeno a una presión de 50 a 750 kPa (0,5 a 7,5 barg), preferiblemente a una presión de como máximo 250 kPa (2,5 barg), más preferiblemente a una presión de como máximo 150 kPa (1,5 barg); y/o

50 - El catalizador se selecciona de SAPO-5 y similares que tienen una estructura AFI, SAPO-41 y similares que tienen una estructura AFO, SAPO-11 y similares que tienen una estructura AEL, estructura o SAPO-37, y similares que tienen una estructura FAU con preferiblemente un contenido de silicio que varía de 0,1 a 10 % en átomos, donde

la suma de Al + P + Si es 100, o MFI, por ejemplo ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1; MEL, por ejemplo ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46; FER, por ejemplo Ferrierita, FU-9, ZSM-35; MTT, por ejemplo ZSM-23; MWW, por ejemplo MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49; TON por ejemplo ZSM-22, Theta-1, NU-10; EUO por ejemplo ZSM-50, EU-1; MFS por ejemplo ZSM-57; CON como CIT-1; y la familia ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro; preferiblemente el catalizador de craqueo es un silicato cristalino, silicato cristalino que contiene metal o un silicato cristalino desaluminado o cualquier mezcla de los mismos; lo más preferiblemente el catalizador de craqueo tiene una estructura de MFI o MEL modificada ventajosamente con los metales Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu o Ga o mezclas de los mismos con un contenido metálico preferiblemente de al menos el 0,1 % en peso y como máximo el 10 % en peso; preferiblemente, el catalizador de craqueo es una zeolita modificada con P, zeolita modificada con fósforo, preferiblemente preparada en base a la familia MFI, MOR, MEL, clinoptilolita o FER, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 que tiene una relación inicial Si/Al ventajosamente entre 4 y 500.

Realización 9 (no forma parte de la invención). Proceso según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha trampa de la etapa b) es una trampa de silicio que funciona a una temperatura que varía de 20 a 200 °C y/o una LHSV entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg) y/o dicha trampa de la etapa b) va seguida de una trampa metálica que funciona a una temperatura de como máximo 200 °C, y/o una LHSV entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg) en presencia de H₂.

La realización 10 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5 y 8. En el proceso de esta realización, dicho aceite plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos de la etapa a) se trata antes de la etapa b) en una o más de las unidades de pretratamiento siguientes:

- En una unidad de desalación para eliminar sales solubles en agua;
- En una etapa de tratamiento de eliminación de impurezas para eliminar silicio, fósforo, metales y/o compuestos halogenados, preferiblemente mediante una extracción con disolvente o preferiblemente en un lecho protector, trabajando preferiblemente dicho lecho protector a una temperatura de como máximo 200 °C, y/o una LHSV entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg) en presencia de H₂ o en ausencia de H₂ y/o dicho lecho protector va seguido de una trampa metálica que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, y/o una LHSV entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg) en presencia de H₂;
- En una unidad de separación para extraer las partículas y gomas por filtración, centrifugación o una combinación de las dos técnicas; y/o
- En una unidad de deshidratación para eliminar el agua en dicha corriente de hidrocarburos para alcanzar un contenido de agua de menos del 0,1 % en volumen, preferiblemente de menos del 0,05 % en volumen según la norma ASTM D95.

La realización 11 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5, 8, 10. En el proceso de esta realización, después de la etapa e) se separan los hidrocarburos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono de dicha segunda corriente para craquearse adicionalmente, preferiblemente reciclándolos en la etapa d).

La realización 12 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5, 8, 10, 11. En el proceso de esta realización, los hidrocarburos que tienen al menos 7 átomos de carbono se separan de dicha segunda corriente, se hidrogenan y/o hidrotratan y se envían a un craqueador con vapor para craquearse en olefinas.

La realización 13 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5, 8, 10, 11, 12. En el proceso de esta realización, dicho aceite plástico de pirólisis de la etapa a) se origina a partir de la corriente de residuos plásticos pirolizados para lo cual se han eliminado los hidrocarburos C₁ a C₄ y/o los componentes que tienen un punto de ebullición superior a 350 °C se han eliminado y/o preferiblemente se han convertido adicionalmente en un FCC, o una unidad de hidrocrqueo, un coquizador o un reductor de viscosidad o se mezclan en petróleo crudo o petróleo crudo cortado para refinarse adicionalmente.

La realización 14 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5, 8, 10, 11, 12, 14. En el proceso de esta realización, los hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 350 °C se eliminan de dicha segunda corriente y se convierten adicionalmente en un FCC, o una unidad de hidrocrqueo, un coquizador o un reductor de viscosidad o se mezclan en petróleo crudo o petróleo crudo cortado para refinarse adicionalmente.

La realización 15 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14. En el proceso de esta realización, dicho primer diluyente se selecciona de una refinería olefínica o corriente petroquímica

que incluye butenos, gasolina de pirólisis de un craqueador con vapor, nafta craqueada ligera de un FCC, nafta de coquizador de un coquizador, o un hidrocarburo saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887, preferiblemente dicho primer diluyente es parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.

- 5 La realización 16 es parte de la invención cuando incluye las características de la realización 7 cuando es parte de la invención, y opcionalmente cualquiera de las características de las realizaciones 2 a 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15. En el proceso de esta realización, dicho segundo diluyente se incorpora en la etapa d) de modo que el contenido de olefinas en la etapa de entrada d) sea como máximo del 60 % en peso, preferiblemente como máximo del 55 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 50 % en peso, siendo una corriente de refinería olefínica o parafínica, incluso
- 10 más preferiblemente dicho segundo diluyente es una nafta que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 38 a 150 °C, como se mide con el método ASTM D2887 o un disolvente hidrocarbonado saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887, o una parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e), o preferiblemente que es N-pentano o disolvente isoparafínico, o cualquier mezcla de los mismos.

15 Ejemplos

Las realizaciones de la presente descripción se entenderán mejor mirando los diferentes ejemplos a continuación.

Una composición detallada típica de un aceite plástico pirolizado usado se encuentra en la Tabla 1.

Densidad a 15 °C	kg/m ³	NF EN ISO 12185 ASTM D4052	800,2
TAN	mg de KOH/g		5,1
Composición			
Contenido de olefina (RMN)	% en peso		69
Número de bromo	g de Br/100 g	ASTM D1159	81
Valor de dieno	g de I ₂ /100 g		2
MAV	mg de anhídrido maleico/1 g	ASTM UOP326-17	7,8
Chorros de gomas	mg/100 ml	IP 540	
N	ppm	ASTM D4629	210
S	ppm	ISO 20846	18,6
Destilación ISO			TBP
T0	°C	NF EN ISO 3405	69
T 5 %	°C	ISO 20846	125
T 50 %	°C		214
T 95 %	°C	NF EN ISO 3405	381
FBP	°C	NF EN ISO 3405	461
Metales			
Al	ppm		<1
As	ppm		<1
Ca	ppm		<1
Ce	ppm		<8
K	ppm		<8
Na	ppm		11,7
P	ppm		3,3

Si	ppm		198
Metales totales	ppm		
Cl total	ppm		109
Contenido de agua	%		0,055
Compuestos iónicos			
Acetato	ppm		450
Propionato	ppm		165
Formiato	ppm		21
Nitrato	ppm		nd
Sulfato	ppm		1030
Fluoruros	ppm		4,9
Cloruros	ppm		2,5
Nitritos	ppm		11,7
Bromuros	ppm		7,3

Ejemplo 1: Etapa de craqueo catalítico aplicada a aceite plástico pirolizado

El catalizador es un catalizador de cilindro conformado que contiene 30 % en peso de ligante (sílice) y 70 % en peso de silicalita (MFI), que se ha vaporizado e intercambiado con ácido, conduciendo a un Si/Al global de aproximadamente 250.

El catalizador se cargó en un reactor de lecho fijo de 11 mm de diámetro. El catalizador formulado se trituró y las partículas de tamaño de malla de 35 a 45 se retuvieron para la prueba. Antes de la reacción, el catalizador se activa bajo nitrógeno a 575 °C durante 6 horas (velocidad de calentamiento 60 °C/h).

El reactor se hizo funcionar a una presión de 130 kPa (1,3 bara) en la salida. Se alimenta hidrógeno al reactor a un caudal de 1-2 NL/h.

El reactor se alimentó con el aceite de pirólisis explástico descrito en la tabla 1 diluido con pentano al 75 % en peso. La LHSV total (velocidad espacial horaria de líquido) fue de 10 h⁻¹. La temperatura de entrada del reactor fue de 575 °C.

El análisis del efluente gaseoso se realizó usando micro-GC en línea.

La fracción líquida se recuperó y se analizó adicionalmente.

La Tabla 2 proporciona la alimentación de rendimiento del catalizador	aceite plástico pirolizado
P (kPa (bara))	150 (1,5)
T(°C)	575
WHSV (h ⁻¹)	10

A la salida del reactor, después de 24 horas de tiempo de corriente, el 60 % en peso del aceite de explástico se convierte en una corriente gaseosa que tiene la siguiente composición, después de la sustracción de la contribución del diluyente (n-pentano):

Compuestos	% en peso
metano	5,8
etileno	13,7
etano	10,8

propileno	44,4
propano	2,9
propadieno	0,01
ciclopropano	0,008
Parafina C4	0,6
Olefinas C4	17,8
1,3-butadieno	0,3
Olefinas 5	3,5

La relación molar de propileno a etileno es de 2,32, correspondiente a una relación en peso de 3,2.

5 La pureza del propileno es del 93,7 % en peso. La destilación simulada del producto líquido restante (después de la sustracción de la contribución de n-C5) se presenta en la figura 2. El T95 % en peso del aceite de pirólisis es 233 °C, lo que demuestra que la mayor parte del aceite de pirólisis se ha convertido con éxito en olefinas ligeras (C2-+C3-).

Ejemplo 2: Hidrotratamiento de primera etapa en fase líquida

10 Las pruebas se realizaron usando un corte de aceite plástico de pirólisis que tenía un punto de ebullición que variaba de 70 °C a 460 °C, un DV de aproximadamente 4 g de I₂/100 g, un contenido de nitrógeno de aproximadamente 210 ppm en peso y un contenido de azufre de aproximadamente 20 ppm. Se usó un catalizador de Ni sobre alúmina en una dilución 1:2 con carburo de silicio de 0,21 mm como diluyente (50 ml de catalizador por 100 ml de SiC). El catalizador de níquel se secó bajo nitrógeno (50 NI/h) a 180 °C y se redujo bajo hidrógeno (mínimo de 20 NI/h) a aproximadamente 400 °C durante mínimo 15 h; luego la temperatura se redujo hasta 180 °C y el hidrógeno se reemplazó por nitrógeno para purgar el reactor. Finalmente, la temperatura se redujo a 50 °C y se inyectó una alimentación parafínica para estabilizar el catalizador. El corte de aceite plástico de pirólisis se usó puro. La prueba se realizó en las siguientes condiciones de operación.

Presión (kPa (barg))	3000 (30)
LHSV (h ⁻¹)	2
Q líquido (ml/h)	100
Q_H ₂ (NI/h)	3 moles de hidrógeno por mol de dienos.
Temperatura (°C)	Inicio de la prueba: 50°

La temperatura se aumentó hasta tener el DV más bajo en el efluente líquido. El número de bromo (BrN) se menciona para información y para resaltar que no todas las olefinas se han hidrogenado en estas condiciones.

Tentrada (°C)	DV de la alimentación (g de I ₂ /100 g)	DV del efluente (g de I ₂ /100 g)	BrN de la alimentación (g de Br ₂ /100 g)	BrN del efluente (g de Br ₂ /100 g)
50	4,1	1,9	60,1	46,3
60	4,1	1,8	60,1	54,9
90	4,1	0,1	60,1	47,2

20 No se observó exotermia apreciable durante la prueba, cualquiera que fuera la temperatura de entrada considerada. El aumento de la temperatura hasta 120 °C permitió disminuir el número de bromo hasta 42 g de Br₂/g. Este ejemplo demuestra que es posible hidrogenar las diolefinas y las olefinas de un aceite plástico de pirólisis manteniendo al mismo tiempo la exotermia en el lecho catalítico a un nivel aceptable.

Ejemplo 3

Hidrotratamiento de primera etapa en fase líquida

Las pruebas se realizaron usando un corte de aceite de pirólisis que tenía un punto de ebullición que variaba de 20 a 250 °C, un MAV de aproximadamente 32. Se usó un catalizador de NiMo sulfurado sobre alúmina en dilución con carburo de silicio a volúmenes iguales.

El catalizador se secó bajo nitrógeno (50 NI/h) a 180 °C y se estabilizó bajo una alimentación parafínica a 50 °C.

El corte de aceite de pirólisis se diluyó con un diluyente parafínico para tener un MAV a la entrada de aproximadamente 21 mg de anhídrido maleico/g (o un DV de aproximadamente 5,4 g de I2/100 g).

La prueba se realizó en las siguientes condiciones de operación.

Presión (kPa(barg))	2500 (25)
LHSV (h ⁻¹)	2
caudal de líquido (ml/h)	200
H ₂ /HC (NI/l)	7
Caudal de H ₂ (NI/h)	1,4
Temperatura de entrada (°C)	Inicio de la prueba: 50°

No se observó exotermia apreciable durante la prueba, cualquiera que fuera la temperatura de entrada considerada. La temperatura se aumentó hasta tener un MAV por debajo de 5,4 mg de anhídrido maleico/g (o un DV por debajo de 1,3 g de I2/100 g) en el efluente líquido. Este ejemplo demuestra que es posible hidrogenar las diolefinas y las olefinas de un aceite plástico de pirólisis manteniendo al mismo tiempo la exotermia en el lecho catalítico a un nivel aceptable.

Ejemplo 5: Adsorbentes usados en un reactor de lecho fijo.

Se prevé que los adsorbentes se comportarán como se presenta en los resultados posteriores. Las pruebas se realizaron usando un corte de aceite plástico de pirólisis que tenía un punto de ebullición que variaba de 40 °C a 350 °C. Se espera que el agua esté por debajo de 100 ppm en peso. Se espera que el contenido de cloro esté en el intervalo de aproximadamente 200 ppm, se espera que el contenido de silicio esté en el intervalo de aproximadamente 100 ppm. El contenido de oxígeno se espera en el intervalo de aproximadamente 1,0 % en peso. El nitrógeno es probablemente menor de 2000 ppm en peso. El adsorbente se elige como alúmina promovida (u óxido de aluminio activo) de forma esférica con 3,0 mm de diámetro medio con un área superficial de 220 m²/g y una densidad de 0,75 kg/l. El adsorbente se dispone en un lecho fijo bajo un flujo continuo. Antes de la prueba, el adsorbente se secará bajo nitrógeno en modo de flujo ascendente. El aceite plástico de pirólisis se inyectará en flujo ascendente. La dilución del aceite plástico de pirólisis con un primer diluyente puede realizarse antes de la adsorción sobre el adsorbente. Alternativamente, el aceite plástico de pirólisis puede pasar a través del adsorbente sin diluirse. Esta última opción se estimó en este ejemplo. El aceite de pirólisis se inyectó en modo de flujo ascendente a 20 °C bajo protección de nitrógeno.

		Aceite de pirólisis
Densidad @15 °C	g/ml	0,80
Silicio	ppm	100
Oxígeno	% en peso	1,0
Cloro	ppm	200
Nitrógeno	ppm	2000

Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (20 °C) y a tres LHSV. Las diferentes condiciones y rendimientos de funcionamiento esperados se resumen en la tabla siguiente, en donde el porcentaje en peso se da como la proporción eliminada de cada elemento medido después del tratamiento con respecto a la proporción de dicho elemento en la carga de alimentación (aquí: aceite de pirólisis plástico) antes del tratamiento. Por motivos de claridad, "100 % en peso" significa que se ha eliminado la totalidad del componente de interés:

Condición	Presión (kPa (barg))	LHSV (h ⁻¹)	T (°C)	% en peso de oxígeno	% en peso de cloro	% en peso de silicio	% en peso de nitrógeno
1	100 (1)	0,5	20	30	15	5	18
2	100 (1)	1	20	28	12	2	12
3	100 (1)	2	20	23	10	n.s.	9

*n.s. = no significativo;

La medición de impurezas se realizó al inicio de la ejecución. La absorción de oxígeno global por el adsorbente varía de 2 a 15 % en peso dependiendo de las condiciones de operación especialmente LHSV y las propiedades físico-químicas y la naturaleza del adsorbente usado. Esta absorción global corresponde a la cantidad máxima de impurezas que contienen oxígeno que pueden quedar atrapadas dentro de dicho adsorbente.

- 5 Se pueden obtener resultados muy similares con gel de sílice que tiene un diámetro esférico de 5 mm, un área superficial de aproximadamente 500 m²/g, una densidad de 600 kg/m³ y un volumen de poro de aproximadamente 0,42 cm³/g. Los resultados esperados con las mismas condiciones de funcionamiento se presentan a continuación.

Condición	Presión (kPa (barg))	LHSV (h ⁻¹)	T (°C)	% en peso de oxígeno	% en peso de cloro	% en peso de silicio	% en peso de nitrógeno
1	100 (1)	0,5	20	20	12	7	30
2	100 (1)	1	20	15	9	5	22
3	100 (1)	2	20	11	7	n.s.	416

*n.s. = no significativo;

- 10 Parece a partir de los ejemplos descritos anteriormente que la alúmina y el gel de sílice promovidos deberían permitir atrapar oxígeno, cloro, nitrógeno y también silicio en cierta medida.

REIVINDICACIONES

1. El proceso para producir olefinas a partir de una corriente de hidrocarburos que comprende aceite plástico de pirólisis que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) Proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene al menos un 10 % en peso de aceite plástico de pirólisis, preferiblemente un 25 % en peso, incluso más preferiblemente un 50 % en peso, incluso más preferiblemente un 75 % en peso, siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente o, alternativamente, proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene solo aceite plástico de pirólisis;
- 10 b) Opcionalmente poner en contacto el efluente obtenido en la etapa a) con gel de sílice, arcillas, óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, óxido de hierro, resinas de intercambio iónico, carbón activo, óxido de aluminio activo, tamices moleculares, óxido alcalino y/o soportes porosos que contienen hidróxido doble laminar modificado o no y gel de sílice, o cualquier mezcla de los mismos para atrapar silicio y/o metales y/o fósforo y/o trampa de halogenatos, y/o agua;
- 15 c) realizar una etapa de hidrogenación selectiva a una temperatura que varía de 25 a 225 °C, preferiblemente 200 °C, una LHSV que varía de 1 a 10 h⁻¹, una presión que varía de 500 a 9000 kPa (5 a 90 barg) de modo que el efluente obtenido a la salida de dicha etapa de hidrogenación selectiva tenga preferiblemente un valor de dieno de como máximo 2,0 g de I₂/100 g, incluso preferiblemente como máximo 0,5 g de I₂/100 g, como se mide según la norma UOP 326;
- 20 d) poner en contacto la corriente obtenida en la etapa c), estando diluida preferiblemente con un segundo diluyente, siendo un catalizador de craqueo un tamiz molecular de 10 MR y/o 12 MR a una temperatura que varía de 450 °C a 650 °C, una presión total que varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg) y/o con una presión parcial de hidrógeno que varía de 0 a 750 kPa (0 a 7,5 barg) para craquear las olefinas y/o parafinas de dicho aceite plástico de pirólisis en olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono;
- e) separar de los efluentes obtenidos en la etapa d) una primera corriente que contiene olefinas e hidrocarburos saturados que tienen como máximo 3 átomos de carbono, y una segunda corriente que contiene hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono;
- 25 f) recuperar de dicha primera corriente el etileno y el propileno.

2. El proceso según la reivindicación anterior, en donde dicho aceite plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos tiene un punto de ebullición de partida de al menos 15 °C y un punto de ebullición final de como máximo 700 °C, preferiblemente como máximo 600 °C, incluso más preferiblemente 560 °C, más preferiblemente 450 °C, incluso más preferiblemente 350 °C, lo más preferiblemente 250 °C.

30 3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho aceite plástico de pirólisis tiene un valor de dieno de al menos 1,0, preferiblemente 1,5, más preferiblemente 2, incluso más preferiblemente 5 g de I₂/100 g, a como máximo 50 g de I₂/100 g como se mide según la norma UOP 326, y/o contiene más de 2 ppm en peso de metales.

35 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos el 25 % en peso, preferiblemente al menos el 50 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 75 % en peso de dicho aceite plástico de pirólisis y preferiblemente como máximo el 80 % en peso de aceite plástico de pirólisis, y/o como máximo el 90 % en peso, preferiblemente como máximo el 95 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 100 % en peso de dicho aceite plástico de pirólisis.

40 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha corriente de hidrocarburos contiene sólo aceite plástico de pirólisis o alternativamente dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos el 25 % en peso, preferiblemente al menos el 50 % en peso, incluso más preferiblemente el 75 % en peso, incluso más preferiblemente el 90 % en peso, de aceite plástico de pirólisis siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente.

45 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho primer diluyente se selecciona de una refinería olefínica o parafínica o corriente petroquímica que incluye butenos, gasolina de pirólisis de un craqueador con vapor, nafta craqueada ligera de un FCC, nafta de coquizador de un coquizador, o un hidrocarburo saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide según el método ASTM D2887, preferiblemente dicho primer diluyente es parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.

50 7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde con respecto a dicha etapa de hidrogenación selectiva de dicha corriente de hidrocarburos, es verdadera una o más de las siguientes afirmaciones:

- La LHSV varía de 1 a 6 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹;

- la presión varía de 1500 a 5000 kPa (15-50 barg) o preferiblemente de 2500 a 4000 kPa (25 a 40 barg) en presencia de H₂, y/o la relación molar de H₂ a la suma molar total de alquinos y dienos en dicha corriente de hidrocarburos es de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 3 a como máximo 15;

5 - dicha etapa de hidrogenación selectiva se realiza en uno o más lechos catalíticos con preferiblemente un aumento de temperatura global de como máximo 150 °C, más preferiblemente de como máximo 100 °C, y/o un aumento de temperatura de como máximo 100 °C, más preferiblemente de como máximo 50 °C para cada lecho catalítico, con preferiblemente enfriamiento intermedio entre dichos lechos catalíticos, realizándose dicho enfriamiento preferiblemente con H₂ o con los efluentes de dicha etapa de hidrogenación selectiva;

10 - dicha primera etapa se realiza en un reactor de lecho fijo preferiblemente sobre un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente seleccionado del grupo de Pt, Pd, Ni y/o mezcla de los mismos sobre un soporte tal como alúmina, titania, sílice, circonia, magnesia, carbono y/o mezcla de los mismos; preferiblemente dicho catalizador es un catalizador basado en Ni que se pasiva después de su reducción usando preferiblemente sulfuro de dialquilo tal como sulfuro de dimetilo (DMS) o sulfuro de dietilo (DES) o compuestos tiofénicos;

15 - dicha primera etapa también se puede realizar en un reactor de lecho fijo preferiblemente sobre un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB como por ejemplo Mo, W en combinación o no con un promotor seleccionado de al menos un metal del grupo VIII y/o VIIIB como por ejemplo Ni y/o Co, y/o mezcla de los mismos, usándose estos metales en forma sulfurada y preferiblemente soportados sobre alúmina, titania, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos; y/o

20 - los efluentes obtenidos a la salida de dicha etapa de hidrogenación selectiva tienen un valor de dieno de como máximo 1,5 g de I₂/100 g, preferiblemente como máximo 1,0 g de I₂/100 g, aún más preferiblemente como máximo 0,5 g de I₂/100 g.

8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde para dicha etapa d) de poner en contacto la corriente obtenida en la etapa anterior con un catalizador de craqueo, es cierto una o más de las siguientes afirmaciones:

25 - la temperatura de la reacción de craqueo varía de 500 a 650 °C, más preferiblemente de 520 a 600 °C, aún más preferiblemente de 540 a 580 °C, normalmente aproximadamente de 560 °C a 580 °C;

- la reacción de craqueo se realiza en un reactor de lecho fijo, o en un reactor de lecho móvil o en un reactor de lecho fluidizado;

- la LHSV varía de 1 a 30 h⁻¹, preferiblemente de 5 a 20 h⁻¹, más preferiblemente de 5 a 15 h⁻¹;

30 - la presión total en el reactor varía de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 barg), preferiblemente de 50 a 500 kPa (0,5 a 5 barg), más preferiblemente de 50 a 200 kPa (0,5 a 2 barg);

35 - la reacción de craqueo se realiza sin hidrógeno o está presente hidrógeno a una presión de como máximo 250 kPa (2,5 barg), preferiblemente a una presión de como máximo 150 kPa (1,5 barg); preferiblemente en presencia de disulfuro de dimetilo a una concentración que varía de 50 a 300 ppm en peso, más preferiblemente a una concentración de 150 ppm en peso; y/o

40 - el catalizador se selecciona de SAPO-5, y similares que tienen una estructura AFI, SAPO-41, y similares que tienen una estructura AFO, SAPO-11, y similares que tienen una estructura AEL, estructura o SAPO-37, y similares que tienen una estructura FAU con preferiblemente un contenido de silicio que varía de 0,1 a 10 % en átomos, donde la suma de Al + P + Si es 100, o MFI, por ejemplo ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1; MEL, por ejemplo ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46; FER por ejemplo Ferrierita, FU-9, ZSM-35; MTT por ejemplo ZSM-23; MWW por ejemplo MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49; TON por ejemplo ZSM-22, Theta-1, NU-10; EUO por ejemplo ZSM-50, EU-1; MFS por ejemplo ZSM-57; CON como CIT-1; y la familia ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro; preferiblemente el catalizador de craqueo es un silicato cristalino, silicato cristalino que contiene metal o un silicato cristalino desaluminado o cualquier mezcla de los mismos; lo más
45 preferiblemente el catalizador de craqueo tiene una estructura de MFI o MEL modificada ventajosamente con los metales Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu o Ga o mezclas de los mismos con un contenido metálico preferiblemente de al menos el 0,1 % en peso y como máximo el 10 % en peso; preferiblemente, el catalizador de craqueo es una zeolita modificada con P, zeolita modificada con fósforo, preferiblemente preparada a base de la familia MFI, MOR, MEL, clinoptilolita o FER, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 que tiene una relación inicial de Si/Al
50 ventajosamente entre 4 y 500.

9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha trampa de la etapa b) es un gel de sílice, carbón activado, óxido de aluminio activado y/o tamices moleculares que funcionan a una temperatura que varía de 20 a 200 °C y/o una LHSV entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg), preferiblemente en presencia de H₂ o en ausencia de H₂.

10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho plástico de pirólisis se origina directamente, es decir, sin tratamiento o modificación adicional, de un pirolizador de residuos plásticos donde el residuo plástico se ha pirolizado térmicamente o, alternativamente, dicho aceite plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos de la etapa a) se trata antes de la etapa b) en una o más de la unidad de pretratamiento que sigue:
- 5 - en una unidad de desalación para eliminar sales solubles en agua;
 - en una etapa de tratamiento de eliminación de impurezas para eliminar silicio, fósforo, metales y/o compuestos halogenados, preferiblemente a través de una extracción con disolvente o preferiblemente en un lecho protector, funcionando preferiblemente dicho lecho protector a una temperatura de como máximo 200 °C, y/o una LHSV entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 100 a 9000 kPa (1 a 90 barg) en presencia de H₂ o en ausencia de H₂;
 - 10 - en una unidad de separación para extraer las partículas y gomas por filtración, centrifugación o una combinación de las dos técnicas; y/o
 - en una unidad de deshidratación para eliminar el agua en dicha corriente de hidrocarburos para alcanzar un contenido de agua de menos del 0,1 % en volumen, preferiblemente de menos del 0,05 % en volumen según la norma ASTM D95.
 - 15 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde después de la etapa e) los hidrocarburos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono se separan de dicha segunda corriente para craquearse adicionalmente, preferiblemente reciclándolos a la etapa d).
 - 12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los hidrocarburos que tienen al menos 7 átomos de carbono se separan de dicha segunda corriente, se hidrogenan y/o hidrotratan y se envían al menos
 - 20 parcialmente a un craqueador con vapor para craquearse a olefinas.
 - 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho proceso para purificación comprende la etapa preliminar a1) de proporcionar una corriente de residuos plásticos; a2) pirolizar dicha corriente de residuos plásticos a una temperatura de al menos 200 °C; a3) recuperar un efluente pirolizador y separar dicho efluente pirolizador en una fracción de hidrocarburos C1 a C4, una fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350
 - 25 °C y una fracción que es dicho aceite plástico de pirólisis; a4) enviar dicha fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350 °C a un FCC, o una unidad de hidrocrackeo, un coquizador o un reductor de viscosidad o mezclar dicha fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350 °C en petróleo crudo o en un corte de petróleo crudo para refinarlo adicionalmente.
 - 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los hidrocarburos que tienen un punto
 - 30 de ebullición superior a 350 °C se eliminan de dicha segunda corriente y se convierten adicionalmente en un FCC, o una unidad de hidrocrackeo, un coquizador o un reductor de viscosidad o se mezclan en petróleo crudo o corte de petróleo crudo para refinarse adicionalmente.
 - 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho primer diluyente se selecciona de una refinería olefínica o corriente petroquímica que incluye butenos, gasolina de pirólisis de un craqueador con vapor,
 - 35 nafta craqueada ligera de un FCC, nafta de coquizador de un coquizador o un hidrocarburo saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200 °C, como se mide con el método ASTM D2887, preferiblemente dicho primer diluyente es parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.
 - 16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho segundo diluyente se incorpora en
 - 40 la etapa d) de modo que el contenido de olefinas en la etapa de entrada d) sea como máximo 60 % en peso, preferiblemente como máximo 55 % en peso, lo más preferiblemente como máximo 50 % en peso, siendo una corriente de refinería olefínica o parafínica, incluso más preferiblemente dicho segundo diluyente es una nafta que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 38 a 150 °C, como se mide con el método ASTM D2887 o un disolvente hidrocarbonado saturado, que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 75 a 200
 - 45 °C, como se mide con el método ASTM D2887, o una parte de dicha segunda corriente recuperada en la etapa e) o que es preferiblemente N-pentano o disolvente isoparafínico, o cualquier mezcla de los mismos.

Figura 1. Resumen de la posible corriente de proceso

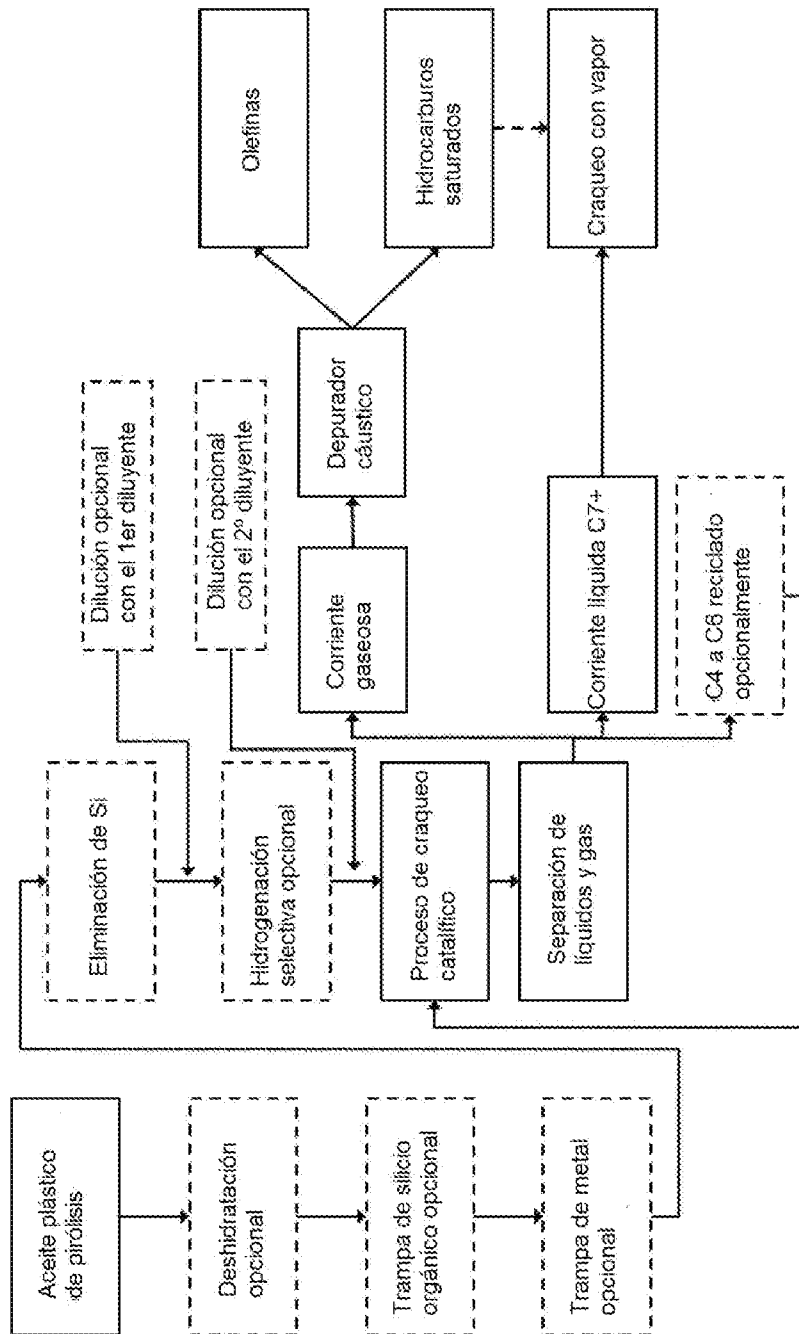


Figura 2. Destilación simulada del producto líquido que queda después de la prueba catalítica del ejemplo 1 (después de la sustracción de la contribución de n-C5)

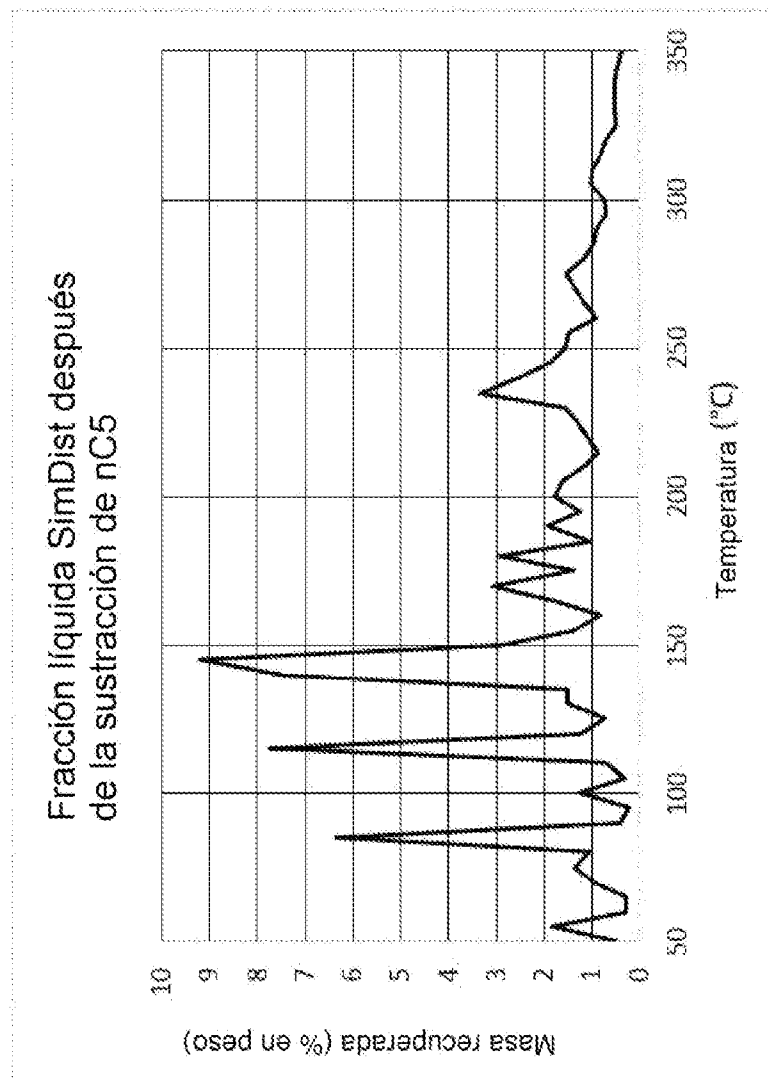


Figura 3: valor de dieno como función de la temperatura de la prueba en el caso del ejemplo 3.

