

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 698**

51 Int. Cl.:

C10G 45/00 (2006.01)

C10G 47/00 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

C10B 53/07 (2006.01)

C10G 45/32 (2006.01)

C10G 45/44 (2006.01)

C10G 9/36 (2006.01)

C10G 69/06 (2006.01)

C10G 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2021 PCT/EP2021/058963**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021 WO21204817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2021 E 21715662 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 4133036**

54 Título: **Purificación de aceite basado en plástico residual mediante un hidrotreamiento de dos etapas**

30 Prioridad:

07.04.2020 EP 20168565

07.04.2020 EP 20168566

07.04.2020 EP 20168568

07.04.2020 EP 20168569

07.04.2020 EP 20168570

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2025

73 Titular/es:

**TOTALENERGIES ONETECH BELGIUM (100.00%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**ADAM, CINDY;
MINOUX, DELPHINE;
VERMEIREN, WALTER;
LEPLAT, SÉBASTIEN;
VAN LOOCK, EMMANUEL y
BRETON, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 994 698 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

Purificación de aceite basado en plástico residual mediante un hidrotreatmento de dos etapas

Campo de la divulgación

5 La divulgación se refiere a la purificación y el tratamiento de aceite producido a partir de la pirólisis de plásticos residuales. En particular, la divulgación se refiere a los tratamientos que se realizan en el aceite obtenido de la pirólisis de plástico para poder usar adicionalmente este aceite en un craqueador a vapor.

Antecedentes de la divulgación

10 Los plásticos residuales 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, de limitar el plástico residual en vertederos. Por otra parte, la eliminación de plásticos residuales en vertederos está haciéndose cada vez más difícil. Por lo tanto, existe la necesidad de reciclar el plástico residual.

15 El reciclaje químico tiene como objetivo convertir los residuos de plástico en productos químicos. Es un proceso en 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 cuanto a entrada de residuos y productos obtenidos:

- La despolimerización convierte plástico de 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 productos intermedios, que pueden repolimerizarse en productos vírgenes.
- 20 - Se usa extracción con disolvente (disolución) 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 puede procesar residuos de plástico no clasificados y no limpiados y convertirlos en gas de síntesis, que puede usarse para construir materias primas de productos intermedios líquidos (metanol, etanol, nafta,...) para fabricar productos químicos de base como bloques de construcción para nuevos polímeros.

30 Los diferentes métodos de reciclaje de materias primas requieren cada uno requisitos de materias primas específicos y producen cada uno valores de producto diferentes. La gasificación requiere menos pretratamiento entre estos tres métodos, seguido de 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 es principalmente en el reciclaje mecánico que es adecuado solo para residuos de plástico homogéneos y libres de contaminantes, que la mayoría de las corrientes de residuos de plástico no lo son. Los residuos posteriores al consumo, los vehículos al final de la vida útil, los residuos de construcción y demolición, y equipos eléctricos y electrónicos residuales 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, es necesario construir las a gran escala para beneficiarse de la economía de escala, lo que significa que es necesario garantizar 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 forma de vapor, mientras que la mayoría de los contaminantes o aditivos no volátiles terminan en el subproducto sólido, carbones o cenizas, respectivamente. En principio, puede convertirse cualquier tipo de residuo de plástico, aunque se desea alguna clasificación previa de residuos no orgánicos y la purificación del material de salida es necesaria ya que pueden estar presentes algunos elementos no deseados (por ejemplo, cloro, silicio, metales, fósforo, nitrógeno y otros elementos).

50 Por otro lado, los residuos de plástico son un material complejo y heterogéneo, debido a varios factores. En primer lugar, plástico como material se refiere a numerosos polímeros diferentes con propiedades químicas diferentes que

es necesario separar entre sí antes del reciclaje. Los polímeros principales encontrados en el plástico de residuos sólidos municipales son poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). Otros son poliuretanos, poliamidas (náilon) y policarbonatos o poliésteres.

5 En segundo lugar, están introduciéndose 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 la 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 la 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 la llama, plastificantes, estabilizantes, etc.

10 A menudo se usan compuestos orgánicos que contienen silicio en formulaciones de plástico. Gracias a sus características superficiales, las aplicaciones para siliconas varían desde cauchos de silicona, usados como sellantes para juntas, hasta tensoactivos de silicona para productos cosméticos al tiempo que 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.

15 En la parte superior de estos heteroelementos, los plásticos residuales usados pueden haberse contaminado durante su uso al adherirse a residuos de líquidos contenidos (bebidas, productos de higiene personal, etc.) y de alimentos que también pueden introducir contaminación del plástico.

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

25 En el caso particular de los compuestos halogenados, el halogenato (principalmente cloro-Cl) proviene principalmente de PVC (poli(cloruro de vinilo)), o de otros aditivos de plástico (que entran en la composición de retardantes de la llama o plastificantes secundarios, por ejemplo). Los cloruros orgánicos pueden conducir a la formación de HCl en procesos aguas abajo, lo que puede provocar corrosión del equipo y también puede actuar como un veneno para los catalizadores usados en los procesos aguas abajo. Se forma cloruro de amonio 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 en el equipo.

30 En el caso particular de metales alcalinos, pueden estar presentes elementos como 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 de plástico (agentes porógenos o de soplado, estabilizantes térmicos,...). Además de Na, también puede estar presente calcio (Ca). El Ca puede encontrarse en aditivos de plástico (cargas minerales, estabilizantes térmicos, etc.).

35 A menudo se encuentra que los compuestos de fósforo se originan a partir de la inyección de inhibidores de la corrosión o retardantes de la 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, difenilfosfato de bisfenol A y fosfato de tricresilo; fosfonatos tales como metilfosfonato de dimetilo; y fosfinatos tales como dietilfosfinato de aluminio o compuestos que contienen tanto fósforo como un halógeno. Tales compuestos incluyen fosfato de tris(2,3-dibromopropilo) (tris bromado) y organofosfatos clorados tales como fosfato de tris(1,3-dicloro-2-propilo) y tetrakis(2-cloretil)dicloroisopentildifosfato. Como aditivos para plásticos se encuentran también compuestos de fósforo como plastificantes.

40 El hierro (Fe) se origina a partir de óxido y cascarilla de hierro de la corrosión del equipo aguas arriba, así como de partículas sin filtrar presentes en la alimentación. En plásticos, pueden añadirse 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.

45 Actualmente existe un conocimiento muy limitado acerca del destino de los metales y otros aditivos que contienen heteroelementos durante la pirólisis de 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 compuestos volátiles que contienen heteroelementos pueden terminar en los gases (por ejemplo, HCl, NH₃, etc.) o en el producto líquido (compuestos cloroaromáticos, 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 la nafta.

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

En particular, el documento 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 de coquización se pone en contacto con un adsorbente capaz de adsorber los cloruros en un lecho adsorbente para proporcionar una corriente de hidrocarburos declorados a un reactor hidrotrotador.

5 El documento US6743746 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.

10 El documento EP0823469 divulga la pirólisis de plásticos residuales que incluyen cloro vinílico en donde la decloración se realiza en primer lugar antes del proceso de pirólisis.

15 El documento WO2014040634 describe residuos de plástico 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 de plástico a una temperatura a la que son fluidos; (ii) pirolizar los plásticos fluidos junto con un catalizador y/o un adsorbente y extraer los gases resultantes; (iii) condensar los gases.

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.

20 El documento WO2018025103 describe un proceso para la decloración 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 de aproximadamente 10 ppm de cloruro, basándose en el 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 El documento WO2018025104 describe un proceso para procesar plásticos mixtos que comprende pirólisis y decloración 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 ppmp de cloruro, basándose en el 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.

35 El documento CN 101 845 323 divulga un proceso para producir gasolina y gasóleo mediante aceite de plástico. El aceite de plástico se usa como materias primas que van a destilarse a través de una 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 a partir del aceite de plástico a través de destilación de reacción catalítica; a continuación, seleccionar la reacción de hidrogenación del destilado de gasolina y gasóleo en condiciones suaves sobre los catalizadores metálicos (metal noble o metal no noble) para eliminar la diolefina; a continuación, llevar a cabo la reacción de refinado de hidrogenación sobre los catalizadores de sulfuro; eliminar los compuestos de monoeno a través de una reacción de saturación de hidrogenación de monoeno; y llevar a cabo la desulfuración, desnitrificación y producción de eliminación de coloides para obtener gasolina y gasóleo sin olores extraños y de alta calidad.

45 El documento US 8 911 616 describe un proceso de hidrotrotamiento que incluye proporcionar una primera corriente de alimentación que tiene una nafta de coquizador con un índice de bromo de aproximadamente 10 a aproximadamente 120, combinar la primera corriente de alimentación con una segunda corriente de alimentación que tiene una nafta de destilación directa con un índice de bromo de menos de aproximadamente 10 para crear una alimentación combinada, proporcionar la alimentación combinada a un reactor de hidrotrotamiento que tiene al menos un lecho catalítico, y separar una corriente de inactivación de la segunda corriente de alimentación y proporcionar la corriente de inactivación después del al menos un lecho catalítico.

55 El documento WO 2018/127813 describe un proceso para producir propileno y cumeno que comprende convertir plásticos en líquido hidrocarbonado y gas de pirólisis en un pirolizador; alimentar líquido hidrocarbonado a un hidropcesador para producir producto hidrocarbonado y una primera corriente gaseosa; introducir el producto hidrocarbonado en un segundo separador para producir los primeros compuestos aromáticos C6 y producto refinado; alimentar producto refinado a un craqueador a vapor para producir producto de craqueador a vapor; introducir el producto de craqueador a vapor en un tercer separador para producir los segundos compuestos aromáticos C6, una tercera corriente de propileno, una segunda corriente insaturada C2-C4, gas saturado C1-4 y el resto de producto hidrocarbonado; introducir gas de pirólisis y/o una primera corriente gaseosa en un primer separador para producir

una primera corriente de propileno, una primera corriente insaturada C2-C4 y una corriente gaseosa saturada; alimentar la primera y/o segunda corriente insaturada C2-C4 al reactor de metátesis para producir una segunda corriente de propileno; alimentar los primeros y/o segundos compuestos aromáticos C6 y la primera, segunda y/o tercera corriente de propileno a una unidad de alquilación para producir cumeno; y transportar el resto de producto de hidrocarburos a un pirolizador y/o hidroprocesador.

El documento JP 2005 105027 describe un método que comprende mezclar un 85 % en volumen de una fracción de nafta de destilación directa con un 15 % en volumen de aceite craqueado de plástico preparado craqueando un plástico, seguido de someter la mezcla resultante a hidrorrefinado. En el método, la temperatura recuperada del 97 % de la fracción de nafta de destilación directa es de 110-180 °C; la temperatura recuperada del 97 % del aceite craqueado de plástico no es mayor que la suma de la temperatura recuperada del 97 % de la fracción de nafta de destilación directa y 45 °C; y el punto final del aceite de craqueo de plástico no es mayor de 200 °C.

El documento US2016264874 describe un proceso integrado para la conversión de plásticos residuales en productos de alto valor. El proceso permite la operación con un único reactor de hidroprocesamiento que proporciona hidrogenación, dechloración e hidrocraqueo simultáneos de los componentes de una corriente de hidrocarburos hasta especificaciones que cumplen los requisitos del craqueador a vapor, con la opción de dechlorar 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 de plástico de pirólisis que simplemente impiden el uso directo del aceite de plástico de pirólisis en otros procesos como el craqueador a vapor. En efecto, el craqueador a vapor es muy sensible a la presencia de olefinas o de dienos, de compuestos con heteroátomos, así como 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 de plástico de pirólisis antes de usarlo en otro proceso como en el craqueador a vapor.

En documentos antiguos, como los documentos US5639937, US5731483 y US5364995, se describe la pirólisis de plástico residual seguida de la utilización directa en un craqueador a vapor sin ningún pretratamiento antes del craqueador a vapor. Sin embargo, el aceite de plástico de pirólisis no puede usarse como tal. Existe claramente la necesidad de un proceso para purificar el aceite de plástico de pirólisis antes de su uso en un craqueador a vapor. Existe especialmente la necesidad de eliminar las olefinas y los dienos, los compuestos con heteroátomos y también impurezas como el silicio del aceite de plástico de pirólisis antes del craqueador a vapor.

Sumario de la divulgación

El objetivo de la presente divulgación es proporcionar una corriente purificada que se origina a partir de la pirólisis de residuos de plástico que se usa adicionalmente en el proceso de craqueo con vapor para producir olefinas y compuestos aromáticos que pueden usarse adicionalmente para producir plástico.

La divulgación se refiere a un proceso para producir olefinas y compuestos aromáticos mediante una purificación de una corriente de hidrocarburos que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una corriente de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición de partida de al menos 15 °C, un índice de dieno de al menos 1,0, preferiblemente al menos 1,5 g de I₂/100 g medido según la norma UOP 326 y un índice de bromo de al menos 5 g de Br₂/100 g medido según la norma ASTM D1159 y que contiene al menos un 10 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente o, como alternativa, proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene solo aceite de plástico de pirólisis; y en donde preferiblemente al menos un 10 % en peso de dicha corriente de hidrocarburos tiene un punto de ebullición de al menos 150 °C basándose en el peso total de dicha corriente de hidrocarburos,

c) realizar una primera etapa de hidrotatamiento a una temperatura de como máximo 225 °C, preferiblemente como máximo 200 °C,

e) realizar una segunda etapa de hidrotatamiento a una temperatura de al menos 200 °C,

f) recuperar una corriente de hidrocarburos purificados que se envía a un craqueador a vapor para producir olefinas, tales como etileno y propileno, y compuestos aromáticos, y en donde dicha corriente de hidrocarburos purificados se mezcla con nafta, gasóleo o petróleo crudo para tener una concentración de aceite de plástico de pirólisis en la entrada del craqueador a vapor que varía del 0,01 % en peso a como máximo el 50 % en peso y en donde dicho craqueador a vapor tiene una temperatura de salida que varía de 800 °C a 1200 °C y en donde el tiempo de residencia en dicho craqueador a vapor a través de la sección de radiación del reactor donde la temperatura está entre 650 y 1200 °C varía de 0,005 a 0,5 segundos y en donde el craqueo a vapor se realiza en presencia de vapor en una razón de 0,1 a 1,0 kg de vapor por kg de materia prima de hidrocarburos.

La divulgación es además notable porque una o más de las siguientes afirmaciones pueden ser verdaderas:

- dicho aceite de plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos tiene un punto de ebullición final de como máximo 700 °C, preferiblemente como máximo 600 °C, incluso más preferiblemente 560 °C, más

ES 2 994 698 T3

- preferiblemente 450 °C, incluso más preferiblemente 350 °C, lo más preferiblemente 250 °C, y/o dicho aceite de plástico de pirólisis tiene un índice de dieno de al menos 1,0, preferiblemente al menos 1,5, más preferiblemente 2 g de I2/100 g, incluso más preferiblemente 5 g de I2/100 g a como máximo 50 g de I2/100 g, medido según la norma UOP 326, y/o contiene más de 2 ppm en peso de metales y/o dicho aceite de plástico de pirólisis comprende de al menos 5 ppm en peso a preferiblemente como máximo 5000 ppm en peso de Si, y/o de al menos 1 ppm en peso a preferiblemente como máximo 5000 ppm en peso de Cl, y/o de al menos 1 ppm en peso a preferiblemente como máximo 5000 ppm en peso de P basándose en el peso total de dicho aceite de plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos contiene preferiblemente al menos un 25 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 50 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 75 % en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis y preferiblemente como máximo un 80 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, y/o como máximo un 90 % en peso, preferiblemente como máximo un 95 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 100 % en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis,
- en dicha corriente de hidrocarburos, al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos 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 tiene un punto de ebullición de al menos 150 °C basándose en el peso total de dicha corriente de hidrocarburos,
 - la concentración en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos se elige de modo que el contenido total de olefinas, alquinos y diolefinas en dicha corriente de hidrocarburos a la entrada del segundo hidrot ratamiento sea como máximo del 60 % en peso, preferiblemente del 30 % 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,
 - con respecto a dicha primera etapa de hidrot ratamiento de dicha corriente de hidrocarburos, es verdadera una o más de las siguientes afirmaciones:
 - la temperatura de entrada varía de 25 a 225 °C, preferiblemente 200 °C,
 - la LHSV varía de 1 a 10 h-1, preferiblemente entre 1 y 6 h-1, incluso más preferiblemente entre 2 y 4 h-1,
 - la presión varía de 10 a 90 barg, preferiblemente de 15-50 barg o preferiblemente de 25 a 40 barg en presencia de H₂, y/o la razón molar de H₂ con respecto 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 primera etapa de hidrot ratamiento 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 dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa f),
 - 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 VIII B, como por ejemplo Ni y/o Co, y/o mezclas de los mismos, usándose estos metales en forma sulfurada y soportados preferiblemente sobre alúmina, titania, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos,
 - los efluentes obtenidos a la salida de dicha primera etapa de hidrot ratamiento tienen un índice 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,
 - dicho proceso comprende una etapa adicional b) en la que el efluente obtenido en la etapa a) se pone en contacto 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 un silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos a una temperatura que varía de 20 a 100 °C y/o una LHSV de entre 1 y 10 h-1, y/o una presión que varía de 1 a 90 barg en presencia de H₂ o en

ausencia de H₂; y/o

- dicho proceso comprende una etapa adicional d) en la que el efluente obtenido en la etapa c) se pone en contacto 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 un silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos a una temperatura de como máximo 250 °C, preferiblemente como máximo 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 1, preferiblemente 10 barg a 90 barg en presencia de H₂ o en ausencia de H₂,
- con respecto a la segunda etapa de hidrotratamiento, una o más de las siguientes afirmaciones son verdaderas:
 - después de dicha segunda etapa de hidrotratamiento, la concentración de olefinas medida a través del índice de bromo en dicha corriente de hidrocarburos purificados es como máximo 5,0, preferiblemente como máximo 2,0 g de Br₂/100 g, más preferiblemente como máximo 1,5 g de Br₂/100 g, incluso más preferiblemente como máximo 0,5 g de Br₂/100 g, medida según la norma ASTM D1159. En efecto, la etapa de hidroprocesamiento e) conduce a una concentración reducida de olefinas y de diolefinas. La corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) puede enviarse directamente a un craqueador a vapor con un riesgo reducido de formación de coque,
 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza en uno o más lechos catalíticos con preferiblemente un aumento de temperatura global de como máximo 100 °C y/o un aumento de temperatura de como máximo 50 °C sobre cada lecho catalítico, con preferiblemente enfriamiento intermedio entre dichos lechos catalíticos, realizándose dicho enfriamiento preferiblemente con H₂ o con dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa f),
 - la temperatura de entrada es de al menos 200 °C, preferiblemente 230 °C, más preferiblemente 250 °C y como máximo 500 °C,
 - la LHSV está entre 1 y 10 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹,
 - la presión varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂,
 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza 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 VIII B como, por ejemplo, Ni y/o Co, y/o una mezcla de los mismos, usándose preferiblemente estos metales en forma sulfurada y soportados sobre alúmina, titanía, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos,
 - la razón H₂/hidrocarburo varía de 200 NL/L a 900 NL/L, preferiblemente en presencia de al menos un 0,005 % en peso, preferiblemente un 0,05 % en peso, incluso más preferiblemente un 0,5 % en peso de azufre, siendo preferiblemente H₂S o compuestos de azufre orgánicos, en la corriente; y/o
 - en la parte superior de la segunda etapa de hidrotratamiento, está presente una trampa de silicio que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂; opcionalmente con una trampa de metales que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂,
 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza sobre al menos un catalizador que presenta tanto (i) una función de hidrotratamiento, concretamente 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 VIII B como por ejemplo Ni y/o Co, y/o mezclas de los mismos, usándose preferiblemente estos metales en forma sulfurada como (ii) una función de trampa, concretamente, dicho catalizador presenta un área superficial específica BET que varía de 150 m²/g a 400 m²/g,
- dicho plástico de pirólisis proviene directamente, es decir, sin tratamiento o modificación adicional, de un pirolizador de residuos de plástico donde el plástico residual se ha pirolizado térmicamente o, como alternativa,
- se trata dicho aceite de plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos de la etapa a) 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, funcionando preferiblemente dicho lecho protector a una temperatura de como máximo 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía

ES 2 994 698 T3

de 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
- 5 - 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.
- Antes de realizar el primer y/o el segundo hidrotratamiento, se realiza una dilución adicional con la ayuda de un diluyente, siendo dicho diluyente preferiblemente una segunda corriente de hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición de entre 50 °C y 150 °C o un intervalo de ebullición de entre 150 °C y 250 °C o un intervalo de ebullición de entre 200 °C y 350 °C o con el efluente de dicho primer y/o dicho segundo hidrotratamiento; añadiéndose preferiblemente dicho diluyente para que esté a una concentración de como máximo el 80 % en peso, preferiblemente como máximo el 50 % en peso y opcionalmente dicho diluyente se separa en la salida de dicho primer y/o de dicho segundo hidrotratamiento por una evaporación instantánea, o una destilación y preferiblemente se recicla en la entrada de dicho primer y/o de dicho segundo hidrotratamiento. Dicho diluyente tiene preferiblemente un índice de bromo de como máximo 5 g de Br₂/100 g, y/o un índice de dieno de como máximo 0,5 g de I₂/100 g y/o un contenido de azufre de como máximo 1000 ppm en peso.
- 10 - Dicho primer diluyente se selecciona de una nafta y/o un disolvente parafínico y/o un gasóleo de destilación directa, que contiene como máximo un 1 % en peso de azufre, preferiblemente como máximo un 0,1 % en peso de azufre, y/o una corriente de hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición de entre 50 °C y 150 °C o un intervalo de ebullición de entre 150 °C y 250 °C o un intervalo de ebullición de entre 200 °C y 350 °C que tiene preferiblemente un índice de bromo de como máximo 5 g de Br₂/100 g, y/o un índice de dieno de como máximo 0,5 g de I₂/100 g, incluso más preferiblemente dicho primer diluyente es dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.
- 15 - La corriente que entra en el segundo hidrotratamiento se diluye adicionalmente con cualquier corriente que contenga parafinas con adición opcional de un componente de azufre, por ejemplo, DMDS (disulfuro de dimetilo), de modo que la concentración de azufre sea de al menos un 0,005 % en peso de azufre, preferiblemente de un 0,05 % en peso de azufre a como máximo un 0,5 % en peso.
- 20 - Dicha corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) se mezcla con nafta, gasóleo o petróleo crudo para tener una concentración de aceite de plástico de pirólisis en la entrada del craqueador a vapor que varía preferiblemente del 0,1 % en peso al 25 % en peso, incluso más preferiblemente del 1 % en peso al 20 % en peso.
- 25 - La corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) se envía al menos parcialmente al craqueador a vapor directamente sin dilución adicional y preferiblemente como la única corriente enviada al craqueador a vapor, para producir olefinas, tales como etileno y propileno, y compuestos aromáticos.
- 30 - La parte de dicha corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f), es decir el efluente de la segunda etapa de hidrotratamiento, que tiene un punto de ebullición inicial superior a 200 °C, preferiblemente superior a 300 °C, incluso más preferiblemente superior a 350 °C, se envía a un FCC, o a una unidad de hidrocrackeo, o a un coquizador o a un reductor de la viscosidad o se mezcla en petróleo crudo o aceite base o corte de petróleo crudo para refinarlo adicionalmente.
- 35 - Dicho proceso de purificación comprende la etapa preliminar a1) de proporcionar una corriente de plástico residual; a2) pirolizar dicha corriente de plástico residual a una temperatura de al menos 200 °C; a3) recuperar un efluente de pirolizador y separar dicho efluente de pirolizador en una fracción de hidrocarburos C₁ a C₄, una fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350 °C y una fracción que es dicho aceite de plástico de pirólisis; a4) enviar dicha fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350 °C a un FCC, o a una unidad de hidrocrackeo, un coquizador o un reductor de la 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.
- 40 - El efluente obtenido después de dicha segunda etapa de hidrotratamiento se lava adicionalmente con agua para eliminar compuestos inorgánicos tales como hidrosulfuro, cloruro de hidrógeno, amoníaco y sales de amonio y preferiblemente se hidrocrackea adicionalmente a una temperatura de 350-430 °C, una presión de 30-180 barg, una LHSV de 0,5-4 h⁻¹, y/o bajo una razón de H₂ con respecto a hidrocarburos de 800-2000 NL:L para reducir el punto de ebullición final de al menos el 10 % antes de enviarse al craqueador a vapor.
- 45 - Dicho aceite de plástico de pirólisis procede directamente de la pirólisis de residuos de plástico sin transformación o separación química adicional.
- 50 - Está ubicado un lecho protector para atrapar partículas sólidas en la parte superior de dicho primer y/o segundo hidrotratamiento,

- dicha corriente de hidrocarburos contiene sólo aceite de plástico de pirólisis o, alternativamente, dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos un 25 % en peso, preferiblemente al menos un 50 % en peso, incluso más preferiblemente un 75 % en peso, incluso más preferiblemente un 90 % en peso, de aceite de plástico de pirólisis, siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente.

- 5 Se ha descubierto en efecto que el aceite de plástico de pirólisis contiene grandes cantidades de olefinas y de dienos. Las olefinas y dienos no pueden enviarse a un craqueador a vapor. En efecto, las olefinas y aún más dienos son precursores de coque. Si se envían al craqueador a vapor, conducirán a la formación de grandes cantidades de coque induciendo una transferencia de calor reducida y una caída de presión del craqueador. Esto es cierto en particular tanto en la sección de convección como en la sección de radiación del craqueador a vapor. Por lo tanto, es necesario
- 10 hidrogenar esas olefinas y dienos antes de enviar el aceite de plástico de pirólisis al craqueador a vapor. Por lo tanto, el hidrotratamiento se realiza para saturar olefinas y dieno. Sin embargo, se ha descubierto que dicho hidrotratamiento debe realizarse en dos etapas. En la primera etapa, el hidrotratamiento se realiza a baja temperatura para hidrogenar esencialmente los dienos. Durante esta primera etapa, el aumento de temperatura debido a la exotermia de la reacción se mantiene a un nivel aceptable. En la segunda etapa, el hidrotratamiento se realiza a una temperatura más alta para
- 15 hidrogenar las olefinas restantes. En esta segunda etapa, tener menos o ningún dieno permite trabajar a una temperatura más alta mientras se mantiene bajo control la exotermia de la reacción y el riesgo de ensuciamiento. Por lo tanto, es beneficioso realizar la hidrogenación de olefinas y de dieno en dos etapas. El segundo hidrotratamiento también permite eliminar las impurezas restantes como, entre otras, impurezas a base de silicio, metales, halógenos, oxígeno, azufre o nitrógeno.
- 20 Además, el aceite de plástico de pirólisis puede contener impurezas tales como silicio, compuestos halogenados, metales alcalinos, compuestos de fósforo, nitrógeno o incluso hierro. Se ha descubierto de hecho que puede ser necesario eliminar esas impurezas antes de realizar la primera y/o la segunda etapa de hidrotratamiento. Cuando está presente silicio en el aceite de plástico de pirólisis, también se espera un problema grave durante las segundas etapas de hidrotratamiento. El tiempo de operación del catalizador dependerá normalmente de la cantidad de silicio que esté
- 25 presente en el aceite de plástico de pirólisis y de la "tolerancia" del silicio del sistema de catalizador aplicado. En ausencia de silicio, puede alcanzarse una duración de ciclo de más de tres años para la primera y/o la segunda etapa de hidrotratamiento. La deposición de silicio en forma de gel de sílice con una superficie parcialmente metilada desactiva el catalizador y reduce las duraciones típicas del ciclo a menudo a menos de un año. La presencia de Si tiene un efecto adverso en las unidades de tratamiento posteriores y envenena los catalizadores. Impiden también la regeneración de los catalizadores contaminados, formando una película, de SiO₂ sobre los sitios metálicos del catalizador en la oxidación de los compuestos adsorbidos y, por tanto, no pueden eliminarse mediante procesos de regeneración convencionales. Por lo tanto, es importante eliminar el Si antes de realizar la primera y/o la segunda
- 30 etapa de hidrotratamiento si está presente Si. La presencia de halogenato (si existe) y más precisamente la presencia de cloro conduce a un problema de corrosión asociado con el HCl y también a la deposición de NH₄Cl. Además de los problemas asociados con el HCl, cualquier organocloruro tiende a provocar problemas, concretamente envenenamiento del catalizador en la primera y/o la segunda etapa de hidrotratamiento. Por ejemplo, los catalizadores a base de níquel, cobre y paladio son muy susceptibles a una desactivación rápida por iones cloruro. En el caso de metales alcalinos, pueden estar presentes elementos como sodio (Na). El Na es un severo veneno de catalizador del catalizador usado en la primera y/o en la segunda etapa de hidrotratamiento. El Na puede provocar una pérdida de actividad significativa incluso a niveles bajos promoviendo la sinterización de metales catalíticos y neutralizando sitios de ácido durante la primera y/o durante la segunda etapa de hidrotratamiento. Además de Na, también puede estar presente calcio (Ca). El Ca es un veneno similar al sodio. Este tipo de compuestos alcalinos o alcalinotérreos inorgánicos no entrarán fácilmente en el sistema de poros del catalizador, sino que se depositarán alrededor del exterior del catalizador, formando una costra sólida entre los granulos de catalizador, lo que dañará la actividad y provocará problemas de caída de presión. En el caso de compuestos de fósforo, se descomponen en la primera y/o en la segunda etapa de hidrotratamiento. Los fosfatos reaccionan con el soporte de alúmina, formando fosfatos de aluminio muy estables. Las cantidades acumuladas de fosfatos reducirán la accesibilidad a los sitios activos de los catalizadores de hidrotratamiento y reducirán la actividad en consecuencia. Materiales particulados de hierro (Fe) llenan los espacios intersticiales en el lecho de catalizador de la primera y/o segunda etapas de hidrotratamiento, lo que dará como resultado una caída de presión superior a la esperada. Aparte del Fe, también vale la pena señalar que la vida útil del catalizador de la primera y de la segunda etapas de hidrotratamiento a menudo se ve muy afectada por el contenido de metales en los aceites de plástico de pirólisis. Pueden estar presentes contaminantes conocidos, como metales solubles, dispersos o arrastrados, materiales particulados y componentes organometálicos o sales metálicas orgánicas en los aceites de plástico de pirólisis y es necesario que se eliminen antes de la primera y/o la
- 40 segunda etapa de hidrotratamiento. Se produce desactivación por metales junto con la desactivación por deposición de coque, mientras que los metales también pueden potenciar la formación de coque. La desactivación se atribuye al aumento de la resistencia difusional provocada por la acumulación de compuestos metálicos sobre las paredes de los poros y la deposición de compuestos metálicos sobre la fase catalítica activa, por ejemplo, metal catalítico dispersado o sulfuros metálicos.
- 45
- 50
- 55
- 60 Se ha descubierto igualmente que la dilución del aceite de plástico de pirólisis permite igualmente un mejor control de la exotermia de la reacción. Esto es particularmente cierto cuando el diluyente tiene un amplio intervalo de ebullición. En ese caso, hay una "rueda térmica" más grande para absorber la exotermia de la reacción. El diluyente ayuda a adsorber el exceso de calor de la reacción y, por tanto, evita el desbordamiento térmico.

Se ha descubierto igualmente que es particularmente ventajoso disponer de un catalizador en la segunda etapa de hidrotratamiento que presente tanto una función de hidrotratamiento como una función de trampa. Esto es particularmente ventajoso para atrapar el Si presente en la corriente. De hecho, el Si presente en la corriente puede estar en la forma química de siloxano y/o silanol. Los siloxanos se descomponen a lo largo de la función de hidrotratamiento del catalizador y el producto de descomposición se atrapa directamente sobre el catalizador. Esto permite eliminar completamente el Si presente que, de lo contrario, dañaría las otras unidades de proceso ubicadas aguas abajo.

La divulgación descrita también es ventajosa porque puede usarse para estabilizar el aceite de plástico de pirólisis a la salida de la unidad de pirólisis. De hecho, las olefinas y los dienos son muy reactivos, lo que puede dar como resultado la formación de goma. Por consiguiente, el aceite de plástico de pirólisis es muy reactivo. Por lo tanto, es ventajoso eliminar las especies más reactivas antes de transportar o almacenar el aceite de plástico de pirólisis.

Definiciones

Para los fines de la divulgación, se proporcionan las siguientes definiciones:

Los términos "alcano" o "alcanos", como se usan en el presente documento, describen hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , y por lo tanto consisten completamente en átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; véase, por ejemplo, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2^a 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 naftenos (cicloalcanos). A veces se les hace referencia mediante el símbolo "HC-".

Los términos "olefina" o "alqueno", como se usan en el presente documento, se refieren a un compuesto de hidrocarburo insaturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. A veces se les hace referencia mediante el símbolo "HC=".

El término "alquino", como se usa en el presente documento, se refieren a un compuesto de hidrocarburo insaturado que contiene al menos un triple enlace carbono-carbono.

El término "hidrocarburo" se refiere a los alcanos (hidrocarburos saturados), cicloalcanos, compuestos aromáticos e hidrocarburos insaturados juntos.

Como se usa en el presente documento, los términos "alcoholes C#", "alquenos C#" o "hidrocarburos C#", en donde "#" es un número entero positivo, pretenden describir respectivamente todos los alcoholes, alquenos o hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Además, el término "alcoholes C#+", "alquenos C#+", o "hidrocarburos C#+", pretende describir todas las moléculas de alcohol, moléculas de alqueno o moléculas de hidrocarburos que tienen # 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.

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 del líquido (LHSV) se define como el volumen horario de flujo por unidad de volumen de catalizador.

Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" como se usan en el presente documento 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".

La mención de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, fracciones incluidas 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 mención 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 mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

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, basándose en el peso total, el volumen total de material o los moles totales, que incluye el componente. En un ejemplo no limitante, 10 gramos de componente en 100 gramos del material son un 10 % en peso de componentes.

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 medido 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 de entre C3 y C11, aunque el número de carbonos puede alcanzar en algún caso C15. También se admite generalmente que la densidad de la nafta varía de 0,65 a 0,77 g/ml.

5 El término "aceite de plástico de pirólisis" se refiere a los productos líquidos obtenidos una vez que el plástico residual se ha 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 hasta temperaturas moderadas (aprox. 400-600 °C). En lugar de descomponer el polímero en sus monómeros originales, la pirólisis tiende a producir 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 que se piroliza puede ser de cualquier tipo. Por ejemplo, el plástico que se piroliza puede ser polietileno, polipropileno, poliestireno, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, etc. Estos aceites de plástico de pirólisis contienen parafinas, i-parafinas (isoparafinas), dienos, alquinos, olefinas, naftenos y componentes aromáticos. El aceite de 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 de plástico de pirólisis es el plástico residual sin limitación en el origen o en la naturaleza del plástico. La composición del aceite de 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.

20 El término índice de dieno (DV) o índice 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: índice de dieno mediante reacción de adición de anhídrido maleico. El término índice de dieno (DV) se refiere al método analítico por valoración expresado en g de yodo por 100 g de muestra. El término índice de anhídrido maleico (MAV) se refiere al método analítico por valoración expresado en mg de ácido maleico por g de muestra. Existe una correlación entre el $MAV = DV \cdot 3863$ ya que 2 moles de yodo corresponden a 1 mol de anhídrido maleico.

El término índice de bromo corresponde a la cantidad de bromo en gramos que reacciona 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 solución (g de Br₂/100 g) y puede medirse, por ejemplo, según el método ASTM D1159.

30 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 solución (mg de Br₂/100 g) y puede medirse, por ejemplo, según el método ASTM D2710.

35 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 puede impulsarse más vapor a las unidades de condensación. La determinación del punto de ebullición inicial y final se conoce *per se* en la técnica. Dependiendo del intervalo de ebullición de la mezcla, pueden determinarse 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, puede usarse alternativamente la norma ASTM D7169. Los intervalos de ebullición de los destilados también pueden medirse ventajosamente usando la norma ASTM D7500.

45 El área superficial y el volumen poroso se miden mediante adsorción de N₂ usando mediciones de área superficial habituales. En particular, pueden usarse mediciones de área superficial tales como la medición "BET" (es decir, norma ASTM D3663 para el área superficial y D4365 para el volumen poroso). También pueden considerarse otras técnicas bien conocidas en la técnica, tales como las técnicas de adsorción de mercurio (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 de hidrocarburo 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 de hidrocarburo.

55 Los rasgos, estructuras, características o realizaciones particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como resultará evidente para un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones.

Descripción de las figuras

- la figura 1 describe una visión general simplificada de un posible proceso. El aceite de plástico de pirólisis

se destila en primer lugar en una unidad de separación opcional para tratar selectivamente el corte relevante. A continuación, se realiza una etapa opcional de eliminación de las impurezas. En esta etapa, se elimina todo tipo de impurezas, incluyendo sales como NaCl, silicio, fósforo, metales y/o halogenatos. El agua se retira entonces en una unidad de deshidratación. Un lecho protector opcional final está presente como lecho de acabado para eliminar las últimas trazas de impurezas. La corriente se trata después en un hidrot ratamiento a baja temperatura para eliminar principalmente el dieno. Puede estar todavía presente silicio en la corriente y se elimina parcialmente en una trampa de silicio opcional antes del hidrot ratamiento a alta temperatura. Los metales restantes también pueden atraparse antes del hidrot ratamiento a alta temperatura. En el hidrot ratamiento a alta temperatura, las olefinas se hidrogenan y esta etapa elimina las impurezas restantes. Los compuestos de cloro también se convierten en HCl y se eliminan fácilmente después del hidrot ratamiento a alta temperatura. La posible dilución de la corriente antes del hidrot ratamiento puede realizarse usando una segunda corriente de hidrocarburos, como nafta, gasóleo, disolvente isoparafínico o el hidrocarburo purificado obtenido al final del proceso de purificación.

- La figura 2 describe otro posible proceso muy similar al proceso de la figura 1. Este proceso también difiere de la figura 1 en que el hidrocarburo purificado obtenido al final del proceso se envía directamente a un craqueador a vapor con una dilución opcional con una nafta.
- Figura 3: el índice de dieno se representa en función de la temperatura de reacción en el caso del ejemplo 3.

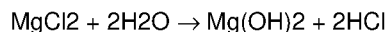
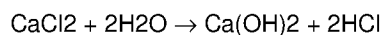
Descripción detallada de la divulgación

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 de plástico de pirólisis. En una realización preferida, dicha corriente de hidrocarburos presenta un índice de bromo de como máximo 150 g de Br₂/100 g, preferiblemente como máximo 100 g de Br₂/100 g, incluso más preferiblemente como máximo 80 g de Br₂/100 g, lo más preferido como máximo 50 g de Br₂/100 g, medido según la norma ASTM D1159. En una realización preferida, dicha corriente de hidrocarburos contiene al menos un 25 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, preferiblemente al menos un 50 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, incluso más preferiblemente un 75 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, en la realización más preferida al menos un 90 % en peso de aceite de plástico de pirólisis. También es posible usar aceite de plástico de pirólisis puro. En este último caso, la corriente de hidrocarburos es sólo aceite de plástico de pirólisis. El otro componente de dicha corriente de hidrocarburos puede incluir cualquier diluyente capaz de limitar el aumento de temperatura en la primera y/o segunda etapa de hidrot ratamiento. El diluyente usado para la primera etapa de hidrot ratamiento (primer diluyente) puede ser el mismo o diferente que el diluyente usado para la segunda etapa de hidrot ratamiento. En otras palabras, un diluyente debe contener una cantidad baja, aceptable por un craqueador a vapor o ninguna olefina ni ningún dieno. Por ejemplo, parte de la corriente de hidrocarburos purificada puede reciclarse y usarse como diluyente. Como diluyente también puede usarse una nafta. El uso de nafta como diluyente es particularmente ventajoso. De hecho, en una realización preferida, la corriente de hidrocarburos purificada se envía además a un craqueador a vapor mezclado junto con una nafta. El uso de nafta como diluyente evita una etapa adicional de separación del diluyente. El efluente obtenido al final del proceso de la invención puede entonces enviarse directamente al craqueador a vapor. En una realización preferida, el aceite de plástico de pirólisis se diluye en nafta que tiene un intervalo de ebullición de 15 a 250 °C, preferiblemente de 38 a 150 °C, medido con el método ASTM D2887 para formar la corriente de hidrocarburos a una concentración del 50 % en peso, preferiblemente el 75 % en peso de aceite de plástico de pirólisis se diluye en nafta, incluso más preferiblemente el 90 % en peso de aceite de plástico de pirólisis se diluye en la nafta.

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 puede eliminarse por decantación seguido de separación. El agua también puede eliminarse 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 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 donde se añaden dicha corriente de hidrocarburos y agua. La corriente de hidrocarburos y el agua se mezclan intensamente para mejorar la interfaz de fases, normalmente aguas arriba del tanque de sedimentación. Las sales de la corriente de hidrocarburos se extraen a través de la fase acuosa.

La desalación es una operación de lavado con agua realizada debido al efecto negativo de las sales en los procesos aguas 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 de plástico de pirólisis, como una emulsión de agua en aceite, o sólidos amorfos o cristalinos suspendidos. Los efectos negativos de estas sales en procesos aguas 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:



La desalación implica mezclar aceite de 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 de plástico de pirólisis y el agua, y luego hacerlo pasar a un recipiente de separación, donde se logra la separación entre las fases acuosa e hidrocarbonada. Puesto que en este proceso pueden formarse emulsiones, existe el riesgo de arrastre de agua en la fase orgánica. Con el fin de superar este problema, se añaden desemulsionantes químicos para 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.

- 5
- 10 Con el fin de mejorar el mezclado eficaz entre las fases hidrocarbonada y acuosa y garantizar la extracción apropiada de las sales y minerales en la fase acuosa, se usa una válvula de mezclado sobre la que una caída de presión da como resultado una tensión de cizallamiento sobre las gotitas que promueve un contacto íntimo de agua y aceite. Además de la válvula de mezclado, pueden usarse dispositivos de premezcla aguas arriba, tales como boquillas de pulverización o mezcladoras estáticas. Es necesario optimizar el esfuerzo de cizallamiento 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.
- 15

- 20 Posteriormente, la mezcla pasa 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.

- 25 Cuando la emulsión es demasiado estable y se rompe sólo lentamente, pueden usarse desemulsionantes. Los desemulsionantes son tensioactivos, cuando están presentes a baja concentración, interactúan con las interfaces del sistema, alterando las energías libres interfaciales de esas interfaces. En particular, pueden esperarse tensioactivos aniónicos lipófilos en el aceite de plástico de pirólisis, que resultan de la presencia de poliésteres, policarbonato y poliamidas y de la presencia de aditivos como antioxidantes y estabilizantes 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 coalescencia. Un desemulsionante hidrófilo equilibrará el tensioactivo lipófilo.

- 30 En una realización, el agente desemulsionante puede elegir entre agua, vapor, ácidos, soluciones 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 demulsificante 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.
- 35

- 40 Con respecto a trampas para el 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, seleccionándose preferiblemente entre Ca Mg Hg mediante adsorción y/o adsorción o también puede estar constituida por uno o más lechos protectores activos con una porosidad adaptada. Puede funcionar con o sin cobertura de hidrógeno. La trampa puede estar constituida por una masa adsorbente tal como, por ejemplo, una alúmina hidratada. También pueden usarse tamices moleculares para atrapar silicio. También puede usarse 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.
- 45

- 50 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, puede usarse carbono activado para reducir, por ejemplo, siloxano de la alimentación líquida a una temperatura de 20 a 150 °C, a presiones de 1 a 100 bar o de la alimentación vaporizada de 150 a 400 °C a una presión de 1 a 100 bar. La regeneración del adsorbente saturado puede realizarse mediante calentamiento mientras se usa un gas de barrido.
- 55

En una realización preferida, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos con sílice o gel de sílice. El gel de sílice es un material poroso amorfo, la fórmula molecular habitualmente como (SiO₂)·nH₂O y, a diferencia del carbono activado, el gel de sílice posee polaridad, lo que promueve más la adsorción de moléculas polares. Debido a los enlaces

-Si-O-Si-, los siloxanos presentan carácter polar parcial, lo 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.

5 En una realización preferida, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos con tamices moleculares. Los tamices moleculares son sustancias de aluminosilicato hidratado, con la fórmula química $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que poseen una estructura porosa regular cristalina tridimensional y de capacidad de intercambio iónico. 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 el 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 experimentan intercambio iónico o se impregnan con un elemento básico tal como Na. Los niveles de impregnación de Na_2O varían del 3-10 % en peso normalmente y el tipo de tamiz es normalmente de la estructura cristalina de A o faujasita.

15 En una realización preferida, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos 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 del 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 de metales del grupo VIII, tales como Ni, Fe, Co.

20 En otra realización, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos con óxido alcalino. El óxido alcalino para el tratamiento a alta temperatura, tal como óxido de calcio (CaO), tiene una fuerte actividad para descomponer siloxanos y puede usarse como adsorbente no regenerable a una temperatura de entre 150 y 400 °C.

25 En otra realización, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos 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 haberse añadido 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, habitualmente Mg, puede intercambiarse por Ni, o el metal trivalente, sustituirse por Fe en lugar de Al.

30 Los adsorbentes sólidos mencionados anteriormente pueden usarse solos o en cualquier combinación con el fin de optimizar la eliminación de silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos.

35 En otra realización, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos 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.

40 En otra realización, cuando el aceite de plástico de pirólisis contiene altas cantidades de HCl y/o compuestos halogenados (concretamente, al menos 500 ppm en peso de HCl basándose en la cantidad total de aceite de plástico de pirólisis), pueden usarse 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 una realización más preferida, se atrapan silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos que contienen al menos 500 ppm en peso de HCl basándose en la cantidad total de aceite de plástico de pirólisis con alúmina activada. Como el HCl es una molécula polar, interactúa con sitios polares en la superficie de la alúmina tales como grupos hidroxilo. El mecanismo de eliminación se basa predominantemente en 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 eliminarse reversiblemente mediante purgado en caliente. Las alúminas promovidas son un híbrido en el que una alta área superficial 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 adsorción química. Usando óxido de sodio como ejemplo del promotor, se captura HCl mediante la formación de cloruro de sodio. Esta reacción química es irreversible a diferencia de la adsorción física y su velocidad se ve favorecida por una temperatura más alta. Los protectores de cloruro de alúmina promovidos 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 formando 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 adsorbentes a base de alúmina para eliminar HCl de corrientes de gas. Los documentos U.S. 5.505.926 y 5.316.998 divulgan un absorbente de alúmina promovido para eliminar HCl de corrientes líquidas incorporando un óxido de metal alcalino tal como sodio en exceso del 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 ubicadas en la parte superior de dicho primer y/o segundo hidrotratamiento, se coloca en la parte superior de dicho primer y/o segundo hidrotratamiento para eliminar las partículas sólidas que quedan en la alimentación, tales como partículas de coque procedentes de tubos de calentamiento, incrustaciones de hierro de la corrosión, impurezas disueltas tales como hierro, arsénico, compuestos que contienen calcio, cloruro de sodio, silicio contenido en aditivos aguas arriba, etc. Frecuentemente se usan materiales de clasificación que tienen un alto espacio vacío para acumular y "almacenar" estas partículas. La filtración eficaz de la alimentación para eliminar materiales particulados en combinación con una alta clasificación de huecos proporciona una mitigación más prolongada 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 tienen una fracción de intervalo de 0,3 a 2,0 cm de diámetro. Puesto que tales 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 (EP2643432B1), la unidad de extracción de metales y disolventes usada en el refinado de aceites usados.

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

Con respecto a la segunda etapa de hidrotratamiento, consiste en una etapa a una temperatura superior a 200 °C, en presencia de hidrógeno con catalizadores bien conocidos para hidrogenar las olefinas y convertir los componentes de azufre, nitrógeno en, respectivamente, H_2S y NH_3 . Dependiendo de la composición de la corriente que entra en esta segunda etapa de hidrotratamiento, se realiza en fase gaseosa o el reactor funciona en modo de lecho percolador. Esta etapa puede tener también una función de trampa de metal, una función de craqueo, una función de desaromatización dependiendo de la característica del catalizador y de la condición de funcionamiento usada. Esta etapa puede realizarse en un reactor con diferentes capas de catalizadores o varios reactores en serie dependiendo de la función buscada.

En una realización preferida, dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza sobre al menos un catalizador que presenta tanto (i) una función de hidrotratamiento como (ii) una función de trampa. En ese caso, las condiciones de funcionamiento preferidas son ventajosamente las siguientes: la temperatura de entrada preferida es de al menos 200 °C y como máximo 500 °C; la LHSV preferida está entre 1 y 10 h^{-1} , preferiblemente de 2 a 4 h^{-1} ; la presión preferida varía de 10 a 90 barg en presencia de H_2 ; la razón H_2 /hidrocarburo varía de 200 NL/L a 900 NL/L, preferiblemente en presencia de al menos un 0,005 % en peso, preferiblemente un 0,05 % en peso, incluso más preferiblemente un 0,5 % en peso de azufre, siendo preferiblemente H_2S o compuestos de azufre orgánicos, en la corriente. El uso de tal catalizador es particularmente ventajoso porque permite realizar simultáneamente la reacción de hidrotratamiento y atrapar impurezas como silicio que aún pueden estar presentes en la corriente.

Con respecto a la pirólisis de plástico residual, se divulga un ejemplo de un proceso de pirólisis para plásticos residuales en la patente estadounidense n.º 8.895.790 o en el documento US2014/0228606 y en el documento WO 2016/009333.

En un pirolizador de plásticos residuales, se colocan plásticos mixtos (por ejemplo, plásticos residuales) en una unidad de pirólisis o pirolizador. En la unidad de pirólisis, el plástico residual 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 C_1 a C_4 , hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) principalmente) y una fase líquida que es aceite de plástico de pirólisis. Los residuos de plástico pueden incluir residuos de plásticos posteriores al consumo, tales como residuos de plástico 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 plásticos residuales comprenden moléculas de cadena larga o hidrocarburos poliméricos. Los plásticos residuales también pueden incluir neumáticos usados.

5 La unidad de pirólisis puede ser cualquier recipiente adecuado configurado para convertir plásticos residuales en productos en fase gaseosa y en fase líquida (por ejemplo, simultáneamente). El recipiente puede estar configurado para un funcionamiento en fase gaseosa, fase líquida, fase vapor-líquida, fase gas-sólida, fase líquido-sólida 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 hacerse funcionar de manera adiabática, isotérmica, no adiabática, no isotérmica o combinaciones de las mismas. Las reacciones de pirólisis de esta divulgación pueden llevarse a cabo en una sola fase o en múltiples fases. Por ejemplo, la unidad de pirólisis puede ser dos recipientes de reactor conectados de manera fluida en serie.

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

25 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 tal equipo incluyen uno o más de extrusoras calentadas, horno giratorio calentado, reactores de tipo tanque calentado, reactores de lecho empacado, 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 se craquea, recipientes rodeados por hornos u calderas, o cualquier otro equipo adecuado que ofrezca una superficie calentada para ayudar en el craqueo.

30 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 plástico residual 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, decloración), hidrogenación de coque generado en el proceso, o combinaciones de los mismos.

35 En una o más configuraciones de la unidad de pirólisis, puede utilizarse un gas de purga del espacio de cabeza en toda o una parte de la(s) fase(s) de pirólisis (conversión de plásticos residuales 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 decloración en la unidad de pirólisis, cuando el plástico residual 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.

45 Puede añadirse 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 plástico residual. En algunos aspectos, también puede introducirse H₂ junto con la corriente en la unidad de pirólisis, con medidas de seguridad adecuadas incorporadas para el manejo de hidrógeno con alimentación de plástico.

50 La unidad de pirólisis puede facilitar cualquier reacción de los componentes de la corriente de plástico residual 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.

- 5 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 declorado con respecto a la corriente de plástico residual, lo que minimiza el requisito de eliminación de cloruro en unidades aguas abajo de la unidad de pirólisis, iv) hidrogenar olefinas, v) reducir 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 plástico residual en la unidad de pirólisis, o combinaciones de i) - vi).
- 10 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 producirse a una temperatura de menos de aproximadamente 450 °C, alternativamente de 250 °C a 450 °C, alternativamente de 275 °C a 425 °C o alternativamente de 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 producirse a una temperatura igual o mayor de
- 15 aproximadamente 450 °C, alternativamente de 450 °C a 750 °C, alternativamente de 500 °C a 700 °C o alternativamente de 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 apreciará 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 hidrotreamiento de la presente divulgación.
- 20 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 de plástico de pirólisis usado adicionalmente en la etapa a) de la presente divulgación. La unidad de separación de pirólisis puede comprender cualquier separador de gas-líquido adecuado, tal como un separador de
- 25 vapor-líquido, separadores de aceite-gas, separadores de gas-líquido, desgasificadores, depuradores, trampas, tambores de evaporación instantánea, tambores de succión de compresor, separadores por gravedad, separadores centrífugos, separadores de paletas de filtro, almohadillas de eliminador de neblina, aglutinadores de líquido-gas, columnas de destilación y similares, o combinaciones de los mismos.
- 30 Con respecto al craqueador a vapor, se conoce *per se* en la técnica. La materia prima del craqueador a 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 (GLP) 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, incluidas parafinas esencialmente lineales y ramificadas, parafinas cíclicas y compuestos aromáticos (incluidos compuestos mono-, nafto- y poli-aromáticos).
- 35 En particular, los productos de craqueo obtenidos a la salida del craqueador a vapor pueden incluir etileno, propileno y benceno, y opcionalmente hidrógeno, tolueno, xilenos y 1,3-butadieno.
- La temperatura de salida del craqueador a 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.
- 40 El tiempo de residencia en el craqueador a 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.
- El craqueo con vapor se realiza en presencia de vapor en una razón de 0,1 a 1,0 kg de vapor por kg de materia prima de hidrocarburos, preferiblemente de 0,25 a 0,7 kg de vapor por kg de materia prima de hidrocarburos en el craqueador con vapor, preferiblemente en una razón de 0,35 kg de vapor por kg de mezcla de materias primas, para obtener
- 45 productos de craqueo como se ha definido anteriormente.
- En una realización preferida, la presión de salida del reactor puede oscilar entre 500 y 1500 mbar, preferiblemente entre 700 y 1000 mbar, más preferiblemente puede ser de aprox. 850 mbar. El tiempo de residencia de la alimentación en el reactor y la temperatura deben considerarse juntos. Una presión de funcionamiento más baja da como resultado una formación de olefinas ligeras más fácil y una formación de coque reducida. La presión más baja posible se logra
- 50 (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 razón vapor/materia prima puede mantenerse a un nivel suficiente para limitar la formación de coque.
- 55 El efluente del craqueador a vapor contiene materia prima sin reaccionar, olefinas deseadas (principalmente etileno y propileno), hidrógeno, metano, una mezcla 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 fueloil (fueloil 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 materia prima 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 materia prima líquida, un prefraccionador precede a la torre de enfriamiento rápido con agua para condensar y separar la fracción de fueloil 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 con agua a 35-40 °C. El gas de enfriamiento con agua se comprime posteriormente hasta aproximadamente 25-35 bares en 4 o 5 fases. Entre las etapas de compresión, se eliminan el agua condensada y la gasolina ligera, y el gas craqueado se lava con una solución cáustica o con una solución de amina regenerativa, seguido de una solución cáustica, para eliminar los gases de ácido (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 divulgación puede definirse adicionalmente usando las siguientes realizaciones correspondientes a combinaciones específicas de características de las etapas de purificación:

En una primera combinación de características, la purificación de una corriente de hidrocarburos comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar una corriente de hidrocarburos que tiene un índice de dieno de al menos 1,5 g de I₂/100 g medido según la norma UOP 326 y un índice de bromo de al menos 5 g de Br₂/100 g medido según la norma ASTM D1159 y que contiene al menos un 10 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, 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;
- c) realizar una primera etapa de hidrot ratamiento a una temperatura de como máximo 200 °C,
- d) 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;
- e) realizar una segunda etapa de hidrot ratamiento a una temperatura de al menos 200 °C,
- f) recuperar una corriente de hidrocarburos purificada.

Además de la combinación previa de características, dicho aceite de 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 preferido 250 °C, y dicho aceite de plástico de pirólisis tiene un índice 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, medido según la norma UOP 326, y/o contiene más de 2 ppm en peso de metales y/o dicha corriente de hidrocarburos contiene preferiblemente al menos un 25 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 50 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 75 % en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis y preferiblemente como máximo un 80 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, y/o como máximo un 90 % en peso, preferiblemente como máximo un 95 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 100 % en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis.

Además de cualquier combinación previa de características, la concentración en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos puede elegirse de modo que el contenido total de olefinas, alquinos y diolefinas en dicha corriente de hidrocarburos a la entrada del segundo hidrot ratamiento sea como máximo del 20 % en peso, preferiblemente como máximo del 15 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 10 % en peso.

Además de cualquier combinación previa de características, en relación con dicha primera etapa de hidrot ratamiento de dicha corriente de hidrocarburos, puede ser verdadera uno o más de las siguientes afirmaciones:

- la temperatura de entrada varía de 25 a 200 °C,
- la LHSV oscila varía de 1 a 10 h⁻¹, preferiblemente de 1 a 6 h⁻¹, incluso más preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹,
- la presión varía de 10 a 90 barg, preferiblemente de 15-50 barg o preferiblemente de 25 a 40 barg en presencia de H₂, y/o la razón molar de H₂ con respecto 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 primera etapa de hidrot ratamiento 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 dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa f),

- 5 - 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, titanía, sílice, circonía, magnesia, carbono; 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,
- 10 - 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 VIIB, 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, titanía, circonía, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos,
- 15 - los efluentes obtenidos a la salida de dicha primera etapa de hidrotratamiento tienen un índice 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.

Además de cualquier combinación anterior de características, dicha trampa de la etapa b) puede ser una trampa de silicio que funciona a una temperatura que varía de 20 a 100 °C y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 1 a 90 barg y/o dicha trampa de la etapa d) es una trampa de silicio que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂.

20 Además de cualquier combinación previa de características, en relación con la segunda etapa de hidrotratamiento, pueden ser verdaderas una o más de las siguientes afirmaciones:

- 25 - no es necesaria una etapa de hidrogenación adicional después de dicha segunda etapa de hidrotratamiento, preferiblemente la concentración de olefinas medida a través del índice de bromo en dicha corriente de hidrocarburos purificados es como máximo 5,0, preferiblemente como máximo 2,0 g de Br₂/100 g, más preferiblemente como máximo 1,5 g de Br₂/100 g, incluso más preferiblemente como máximo 0,5 g de Br₂/100 g, medido según la norma ASTM D1159,
- 30 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza en uno o más lechos catalíticos con preferiblemente un aumento de temperatura global de como máximo 100 °C, y/o un aumento de temperatura de como máximo 50 °C sobre cada lecho catalítico, con preferiblemente enfriamiento intermedio entre dichos lechos catalíticos, realizándose dicho enfriamiento preferiblemente con H₂ o con dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa f),
- la temperatura de entrada es de al menos 200 °C y como máximo 500 °C,
- la LHSV está entre 1 y 10 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹
- la presión varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂,
- 35 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza 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 VIIB como, por ejemplo, Ni y/o Co, y/o una mezcla de los mismos, usándose preferiblemente estos metales en forma sulfurada y soportados sobre alúmina, titanía, circonía, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos,
- 40 - la razón H₂/hidrocarburo varía de 200 N/L a 900 N/L, preferiblemente en presencia de al menos un 0,005 % en peso, preferiblemente un 0,05 % en peso, incluso más preferiblemente un 0,5 % en peso de azufre, siendo preferiblemente H₂S o compuestos orgánicos de azufre, en la corriente; y/o
- 45 - en la parte superior de la segunda etapa de hidrotratamiento, está presente una trampa de silicio que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂; seguida opcionalmente de una trampa de metales que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂.

Además de cualquier combinación previa de características, dicho aceite de plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos de la etapa a) pueden tratarse antes de la etapa b) en una o más de la unidad de pretratamiento siguiente:

- 50 - 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, funcionando preferiblemente dicho lecho protector a una temperatura de como máximo

200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h-1, y/o una presión que varía de 1 a 90 barg en presencia de H2 o en ausencia de H2 y/o dicho lecho protector va seguido de una trampa de metales que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h-1, y/o una presión que varía de 1 a 90 barg en presencia de H2,

- 5 - 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.

10 Además de cualquier combinación previa de características, antes de realizar el primer y/o el segundo hidrot ratamiento, puede realizarse una dilución adicional con la ayuda de un diluyente, siendo dicho diluyente preferiblemente una segunda corriente de hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición de entre 50 °C y 150 °C o un intervalo de ebullición de entre 150 °C y 250 °C o un intervalo de ebullición de entre 200 °C y 350 °C o con el efluente de dicho primer y/o dicho segundo hidrot ratamiento o cualquier mezcla de los mismos; añadiéndose dicho diluyente para que esté a una concentración de como máximo el 80 % en peso, preferiblemente como máximo el 50 % en peso y opcionalmente dicho diluyente se separa a la salida de dicho primer y/o de dicho segundo hidrot ratamiento por una evaporación instantánea, o una destilación y preferiblemente se recicla a la entrada de dicho primer y/o de dicho segundo hidrot ratamiento y/o dicho diluyente tiene preferiblemente un índice de bromo de como máximo 5 g de Br2/100 g, y/o un índice de dieno de como máximo 0,5 g de I2/100 g y/o un contenido de azufre de como máximo 1000 ppm en peso.

Además de cualquier combinación previa de características, la corriente que entra en el segundo hidrot ratamiento puede diluirse adicionalmente con cualquier corriente que contenga parafinas con una adición opcional de un componente de azufre, por ejemplo, DMDS, de modo que la concentración de azufre sea de al menos el 0,005 % en peso de azufre, preferiblemente del 0,05 % en peso de azufre a como máximo el 0,5 % en peso.

25 Además de cualquier combinación previa de características, según la invención, dicha corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) se mezcla adicionalmente con nafta, gasóleo o petróleo crudo para tener una concentración de aceite de plástico de pirólisis en la entrada del craqueador a vapor que varía del 0,01 % en peso a como máximo el 50 % en peso; preferiblemente del 0,1 % en peso al 25 % en peso, incluso más preferiblemente del 1 % en peso al 20 % en peso y se envía a un craqueador a vapor para producir olefinas, tales como etileno y propileno, y compuestos aromáticos.

Además de cualquier combinación previa de características, la parte de efluente de la segunda etapa de hidrot ratamiento que tiene un punto de ebullición inicial superior a 200 °C, preferiblemente superior a 300 °C, incluso más preferiblemente superior a 350 °C puede enviarse a un FCC, o una unidad de hidro craqueo, o un coquizador o un reductor de la viscosidad o mezclarse en petróleo crudo o corte de petróleo crudo para refinarse adicionalmente.

35 Realización 12. Además de las características de cualquiera de las realizaciones anteriores, dicho aceite de plástico de pirólisis de la etapa a) puede originarse a partir de la corriente de plástico residual pirolizado para la que se han eliminado los hidrocarburos C1 a C4 y/o se han eliminado los componentes que tienen un punto de ebullición superior a 350 °C y/o preferiblemente se han convertido adicionalmente en un FCC, o una unidad de hidro craqueo, un coquizador o un reductor de la viscosidad o se han mezclado en petróleo crudo o corte de petróleo crudo para refinarse adicionalmente.

40 Además de cualquier combinación previa de características, el efluente obtenido después de dicha segunda etapa de hidrot ratamiento puede hidro craquearse adicionalmente a una temperatura de 350-430 °C, una presión de 30-180 barg, una LHSV de 0,5-4 h-1, y/o bajo una razón de H2 a hidrocarburos de 800-2000 NL:L para reducir el punto de ebullición final con al menos un 10 %.

45 Además de cualquier combinación previa de características, dicho primer diluyente puede seleccionarse de una nafta y/o un disolvente parafínico y/o un gasóleo o un gasóleo de destilación directa, que contiene como máximo un 1 % en peso de azufre, preferiblemente como máximo un 0,1 % en peso de azufre, y/o una corriente de hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición de entre 50 °C y 150 °C o un intervalo de ebullición de entre 150 °C y 250 °C o un intervalo de ebullición de entre 200 °C y 350 °C que tiene preferiblemente un índice de bromo de como máximo 5 g de Br2/100 g, y/o un índice de dieno de como máximo 0,5 g de I2/100 g, incluso más preferiblemente dicho primer diluyente es dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.

Ejemplos

Las realizaciones de la presente divulgación se entenderán mejor observando los diferentes ejemplos a continuación.

Ejemplo 1: 2ª fase de hidrot ratamiento con lecho protector activo para atrapar compuesto de silicio

55 Las pruebas se realizaron con un catalizador de NiMo sulfurado usando una alimentación mixta C6/C7-C9 (60 % en

ES 2 994 698 T3

peso-40 % en peso) dopada con compuestos de silicio (~10 ppm en peso de hexametilciclotrisiloxano (HMCTS) y ~10 ppm en peso de octametilciclotetrasiloxano (OMCTS) representativos, según la bibliografía¹, de la descomposición de polisiloxanos. La tabla siguiente da más detalles sobre la alimentación usada:

		60 % de C6 + 40 % de C7-C9 (alimentación de la unidad de Pygas) dopado con HMCTS y OMCTS
Densidad @15 °C	g/ml	0,7930
Contenido de azufre	ppm en peso	<8
Índice de bromo	g de Br ₂ /100 g	4,9
Oligómero C6	% en peso	0,58
Punto de ebullición final	°C	231
Contenido de Si	HMCTS (ppm)	11,3
	OMCTS (ppm)	11,4
Método UOP 744		
Compuestos no aromáticos	(% en peso)	37,3
Benceno	(% en peso)	27,8
Tolueno	(% en peso)	17,7
Etil-benceno	(% en peso)	0,7
Xilenos o-m-p	(% en peso)	1,9
Otros compuestos aromáticos	(% en peso)	10,2

- 5 Las pruebas se realizaron a dos temperaturas 245 °C y 290 °C y dos LHSV. Las diferentes condiciones de funcionamiento se resumen en la tabla 2.

Condición	Presión (bares)	LHSV (h ⁻¹)	T (°C)	H ₂ /HC (NI/l)	Flujo de líquido (ml/h)	Flujo de gas (NI/h)	Días
1	27,7	1,1	245	290	110	31,9	6
2			6				
3		10	290	31,9	1000	31,9	3

La tabla a continuación en el presente documento muestra el contenido de silicio orgánico en la alimentación y en los efluentes para las diferentes condiciones.

Ppm de contaminantes		HMCTS 11,3 ppm	OMCTS 11,4 ppm	Si por XRF 9,8 ppm	Número/índice de Br 4,9 g de Br ₂ /100 g	
T (°C)	245	<200 ppb.	<200 ppb	< 1 ppm	<50 mg de Br ₂ /100 g	
	290	LHSV = 1,1 h ⁻¹	<200 ppb	<200 ppb	< 1 ppm	<50 mg de Br ₂ /100 g
		LHSV = 10 h ⁻¹	<200 ppb	<200 ppb	< 1 ppm	<50 mg de Br ₂ /100 g

- 10 En cuanto a la captura de Si, la trampa es conveniente y eficiente, incluso a LHSV más alta.

Ejemplo 2: 2ª fase de hidrotratamiento con lecho protector activo para atrapar compuesto de silicio e hidrogenato

Las pruebas se realizaron sobre un aceite de pirólisis con un catalizador de NiMo sulfurado en las siguientes condiciones.

¹ Coker naphtha hydrotreating, R. Breivik y R. Egebjerg, Haldor Topsøe S/A, PTQ Q12008, 69-74.

ES 2 994 698 T3

Presión (barg)	27,7
LHSV (h ⁻¹)	1,1
Caudal de alimentación (ml/h)	55
H ₂ /HC (NI/l)	290
Caudal de H ₂ (NI/h)	16
Temperatura (°C)	Inicio de la prueba: 245 °C. La temperatura se incrementó gradualmente

El aceite de pirólisis se diluyó en un producto inerte (corte isoparafínico) y se caracterizó.

Alimentación	ALIMENTACIÓN - 50 %
IBP-FBP (°C)	83-427
MV15 (g/ml)	0,7806
S por UV (ppm)	6,2
N (ppm)	103,5
Cloro (ppm)	44
Metales por ICP-AES (ppm)	Fe:4, K:1
Si por XRF (ppm)	35
Índice de Br (g de Br/100 g)	33
Índice de dieno (g de I ₂ /100 g)	1,7

5 La tabla a continuación en el presente documento muestra los resultados de este catalizador que es capaz de hidrogenar los dobles enlaces y capturar el silicio.

	H ₂ = 16 NI/h	HC = 43 g/h		
T (°C)	Índice de Br (g de Br ₂ /100 g)	Reducción	Si_XRF (ppm)	Reducción
ALIMENTACIÓN3-100	33 (±3)	ER 10 %	35 (±3)	ER 10 %
245 °C	7,2	78 %	2	94 %
255 °C	6,6	80 %	3	91 %
265 °C	5,9	82 %	1	97 %
275 °C	6,4	81 %	1	97 %
285 °C	7,0	79 %	1	97 %
290 °C	8,9	73 %	1	97 %

En el efluente a 255 °C, se realizó una especiación molecular de siloxano mediante GC-MS-SIM que destaca las reducciones de moléculas de siloxano.

	ALIMENTACIÓN - 50 %	Efluente a 255 °C
Si por XRF (ppm)	35	3
Siloxano de especiación	(ppm)	(ppm)
Hexametilciclotrisiloxano	16,5	<
Octametilciclotetrasiloxano	10,5	<
Decametilciclopentasiloxano	3,5	<
Dodecametilciclohexasiloxano	2	<
Hexametildisiloxano	<	<
Octametiltrisiloxano	<	<
Decametiltetrasiloxano	<	<
Dodecametilpentasiloxano	<	<
Suma (ppmSi)	32,5	<1

Este ejemplo muestra que un catalizador de NiMo es capaz tanto de hidrogenar las olefinas como al mismo tiempo de atrapar los siloxanos.

Ejemplo 3: Primera fase de hidrotratamiento de fase líquida

5 Las pruebas se realizaron usando un corte de aceite de 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 20 NI/h) a aproximadamente 400 °C durante el min 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 hasta 50 °C y se inyectó una alimentación parafínica para estabilizar el catalizador.

El corte de aceite de plástico de pirólisis se usó puro.

La prueba se realizó en las siguientes condiciones de funcionamiento.

Presión (barg)	30
LHSV (h ⁻¹)	2
Q líquido (ml/h)	100
Q_H2 (NI/h)	3 moles de hidrógeno por mol de dienos.
Temperatura (°C)	Inicio de la prueba: 50°

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

	DV (g de I2/100 g)	BrN (g de Br2/100 g)	Si por XRF (ppm)
Alimentación	4,1 ((±0,5)	60,1 (±6)	71 (±7)
T. de entrada (°C)	Efluente	Efluente	Efluente
50	1,9	46,3	-
60	1,8	54,9	-
90	0,1	47,2	75

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 índice de bromo hasta 42 g de Br2/100 g. Este ejemplo demuestra que es posible hidrogenar las diolefinas y las olefinas de un aceite de plástico de pirólisis manteniendo al mismo tiempo la exotermia en el lecho catalítico a un nivel aceptable. El ejemplo demuestra también que el compuesto de silicio pasa a través de esta primera etapa de hidrotratamiento.

Ejemplo 4 Primera fase de hidrotratamiento de la fase líquida

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

El corte de aceite de pirólisis se diluyó con un diluyente parafínico para que tuviera 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 funcionamiento.

Presión (barg)	25
LHSV (h ⁻¹)	2
Caudal de líquido (ml/h)	200
H ₂ /HC (NI/l)	7
Caudal de H2 (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 de plástico de pirólisis manteniendo al mismo tiempo la exotermia en el lecho catalítico a un nivel aceptable.

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

Se prevé que los adsorbentes se comportarán como se presenta en los resultados que se muestran a continuación. Las pruebas se realizaron usando un corte de aceite de 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. Se espera que el contenido de oxígeno esté en el intervalo de aproximadamente el 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 de plástico de pirólisis se inyectará en flujo ascendente. La dilución del aceite de plástico de pirólisis con un primer diluyente puede realizarse antes de la adsorción sobre el adsorbente. Alternativamente, el aceite de plástico de pirólisis puede hacerse 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 con 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

20 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 materia prima (en este caso: aceite de pirólisis de plástico) antes del tratamiento. Por motivos de claridad, "100 % en peso" significa que se ha eliminado la totalidad del componente de interés:

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

*n.s. = no significativo;

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

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

*n.s. = no significativo;

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

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir olefinas y compuestos aromáticos mediante una purificación de una corriente de hidrocarburos que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar una corriente de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición de partida de al menos 15 °C, un índice de dieno de al menos 1,0, preferiblemente al menos 1,5 g de I₂/100 g medido según la norma UOP 326 y un índice de bromo de al menos 5 g de Br₂/100 g medido según la norma ASTM D1159 y que contiene al menos un 10 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, siendo la otra parte de dicha corriente de hidrocarburos un primer diluyente o, como alternativa, proporcionar una corriente de hidrocarburos que contiene solo aceite de plástico de pirólisis; y en donde preferiblemente al menos un 10 % en peso de dicha corriente de hidrocarburos
- 10 tiene un punto de ebullición de al menos 150 °C basándose en el peso total de dicha corriente de hidrocarburos,
- c) realizar una primera etapa de hidrot ratamiento a una temperatura de como máximo 225 °C, preferiblemente como máximo 200 °C;
- e) realizar una segunda etapa de hidrot ratamiento a una temperatura de al menos 200 °C,
- 15 f) recuperar una corriente de hidrocarburos purificados en donde al menos una parte de esta corriente de hidrocarburos purificados se envía a un craqueador a vapor para producir olefinas, tales como etileno y propileno, y compuestos aromáticos.

2. Proceso según la reivindicación anterior, en donde dicho aceite de plástico de pirólisis en dicha corriente de hidrocarburos tiene 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

20 250 °C, y/o dicha corriente de hidrocarburos contiene preferiblemente al menos un 25 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 50 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 75 % en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis y preferiblemente como máximo un 80 % en peso de aceite de plástico de pirólisis, y/o como máximo un 90 % en peso, preferiblemente como máximo un 95 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 100 % en peso de dicho aceite de plástico de pirólisis y/o dicho aceite de plástico de pirólisis tiene un índice de

25 dieno de al menos 1,0, preferiblemente al menos 1,5, más preferiblemente 2, incluso más preferiblemente 5 g de I₂/100 g, a como máximo 50 g de I₂/100 g medido según la norma UOP 326, y/o contiene más de 2 ppm en peso de metales y/o dicho aceite de 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, basándose en el peso total de dicho aceite de plástico de pirólisis.

30

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

35

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, con respecto a dicha primera etapa de hidrot ratamiento de dicha corriente de hidrocarburos, es verdadera una o más de las siguientes afirmaciones:

- la temperatura de entrada varía de a 25 a 225 °C, preferiblemente 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,
- 40 - la presión varía de 10 a 90 barg, preferiblemente de 15-50 barg o preferiblemente de 25 a 40 barg en presencia de H₂, y/o la razón molar de H₂ con respecto 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 primera etapa de hidrot ratamiento 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 dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa f),
- 45 - 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
- 50 tiofénicos,
- 55

- 5 - 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 VIII B como por ejemplo Ni y/o Co, y/o mezcla de los mismos, usándose estos metales en forma sulfurada y preferiblemente soportados sobre alúmina, titanía, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos,
- los efluentes obtenidos a la salida de dicha primera etapa de hidrotratamiento tienen un índice 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.
- 10 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en dicha corriente de hidrocarburos, al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos 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 tiene un punto de ebullición inicial de al menos 150 °C basándose en el peso total de dicha corriente de hidrocarburos.
- 15 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho proceso comprende una etapa adicional b) en donde el efluente obtenido en la etapa a) se pone en contacto 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 un silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos a una temperatura que varía de 20 a 100 °C y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 1 a 90 barg en presencia de H₂ o en ausencia de H₂ y/o dicho proceso comprende una etapa adicional d) en la que el efluente obtenido en la etapa
- 20 c) se pone en contacto 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 un silicio y/o metales y/o fósforo y/o halogenatos a una temperatura de como máximo 250 °C, preferiblemente como máximo 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 1, preferiblemente 10 barg a 90 barg en presencia de H₂ o en ausencia de H₂.
- 25 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, con respecto a la segunda etapa de hidrotratamiento, es verdadera una o más de las siguientes afirmaciones:
- después de dicha segunda etapa de hidrotratamiento, la concentración de olefinas medida a través del índice de bromo en dicha corriente de hidrocarburos purificados es como máximo 5,0, preferiblemente como máximo 2,0 g de Br₂/100 g, más preferiblemente como máximo 1,5 g de Br₂/100 g, incluso más preferiblemente como máximo 0,5 g de Br₂/100 g, medido según la norma ASTM D1159,
- 30 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza en uno o más lechos catalíticos con preferiblemente un aumento de temperatura global de como máximo 100 °C, y/o un aumento de temperatura de como máximo 50 °C sobre cada lecho catalítico, con preferiblemente enfriamiento intermedio entre dichos lechos catalíticos, realizándose dicho enfriamiento preferiblemente con H₂ o con dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa f),
- 35 - la temperatura de entrada es de al menos 200 °C, preferiblemente 230 °C, más preferiblemente 250 °C y como máximo 500 °C,
- la LHSV está entre 1 y 10 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 4 h⁻¹,
- 40 - la presión varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂,
- dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza 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 VIII B como, por ejemplo, Ni y/o Co, y/o una mezcla de los mismos, usándose preferiblemente estos metales en forma sulfurada y soportados sobre alúmina, titanía, circonia, sílice, carbono y/o mezclas de los mismos,
- 45 - la razón H₂/hidrocarburo varía de 200 N/L a 900 N/L, preferiblemente en presencia de al menos un 0,005 % en peso, preferiblemente un 0,05 % en peso, incluso más preferiblemente un 0,5 % en peso de azufre, siendo preferiblemente H₂S o compuestos de azufre orgánicos, en la corriente; y/o
- 50 - en la parte superior de la segunda etapa de hidrotratamiento, está presente una trampa de silicio que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂; opcionalmente con una trampa de metales que funciona a una temperatura de al menos 200 °C, una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, una presión que varía de 10 a 90 barg en presencia de H₂,
- 55 - dicha segunda etapa de hidrotratamiento se realiza sobre al menos un catalizador que presenta tanto (i) una función de hidrotratamiento, concretamente 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 VIII B como por

ejemplo Ni y/o Co, y/o mezclas de los mismos, usándose preferiblemente estos metales en forma sulfurada y (ii) una función de trampa, concretamente, dicho catalizador presenta un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 400 m²/g.

- 5 8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho aceite de plástico de pirólisis y/o dicha corriente de hidrocarburos de la etapa a) se tratan antes de la etapa b) o c) en una o más de la unidad de pretratamiento que sigue:
- 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, funcionando preferiblemente dicho lecho protector a una temperatura de como máximo 200 °C, y/o una LHSV de entre 1 y 10 h⁻¹, y/o una presión que varía de 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.
- 10 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, antes de realizar el primer y/o el segundo hidrotratamiento, se realiza una dilución adicional con la ayuda de un diluyente, siendo dicho diluyente preferiblemente una segunda corriente de hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición de entre 50 °C y 150 °C o un intervalo de ebullición de entre 150 °C y 250 °C o un intervalo de ebullición de entre 200 °C y 350 °C o con el efluente de dicho primer y/o dicho segundo hidrotratamiento o cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, añadiéndose dicho diluyente para que esté a una concentración de como máximo el 80 % en peso, preferiblemente como máximo el 50 % en peso y opcionalmente dicho diluyente se separa en la salida de dicho primer y/o de dicho segundo hidrotratamiento mediante una evaporación instantánea, o una destilación y preferiblemente se recicla en la entrada de dicho primer y/o de dicho segundo hidrotratamiento y/o dicho diluyente tiene preferiblemente un índice de bromo de como máximo 5 g de Br₂/100 g, y/o un índice de dieno de como máximo 0,5 g de I₂/100 g y/o un contenido de azufre de como máximo 1000 ppm en peso.
- 20 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente que entra en el segundo hidrotratamiento se diluye adicionalmente con cualquier corriente que contenga parafinas con una adición opcional de un componente de azufre, por ejemplo DMDS, de modo que la concentración de azufre en la corriente de entrada sea de al menos el 0,005 % en peso de azufre, preferiblemente el 0,05 % en peso de azufre a como máximo el 0,5 % en peso en la corriente que entra en dicha segunda etapa de hidrotratamiento.
- 25 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) se mezcla con nafta, gasóleo o petróleo crudo para que tenga una concentración de aceite de plástico de pirólisis en la entrada del craqueador a vapor que varía del 0,01 % en peso a como máximo el 50 % en peso; preferiblemente del 0,1 % en peso al 25 % en peso, incluso más preferiblemente del 1 % en peso al 20 % en peso.
- 30 12. El proceso según las reivindicaciones 1 a 10, en donde la corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) se envía directamente al craqueador a vapor sin dilución adicional y preferiblemente como única corriente enviada al craqueador a vapor, para producir olefinas, tales como etileno y propileno, y compuestos aromáticos.
- 35 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la parte de dicha corriente de hidrocarburos purificados obtenida en la etapa f) que tiene un punto de ebullición inicial superior a 200 °C, preferiblemente superior a 300 °C, incluso más preferiblemente superior a 350 °C, se envía adicionalmente a un FCC, o una unidad de hidrocrqueo, o un coquizador o un reductor de la viscosidad o se mezcla en petróleo crudo o aceite de base o corte de petróleo crudo para refinarse adicionalmente.
- 40 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho proceso para la purificación comprende la etapa preliminar a1) de proporcionar una corriente de plástico residual; a2) pirolizar dicha corriente de plástico residual a una temperatura de al menos 200 °C; a3) recuperar un efluente de pirolizador y separar dicho efluente de pirolizador en una fracción de hidrocarburos C1 a C4, una fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350 °C y una fracción que es dicho aceite de plástico de pirólisis; a4) enviar dicha fracción que tiene un intervalo de ebullición superior a 350 °C a un FCC, o una unidad de hidrocrqueo, un coquizador o un reductor de la 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.
- 45 50 55 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el efluente obtenido después de dicha segunda etapa de hidrotratamiento se lava adicionalmente con agua para eliminar compuestos inorgánicos tales como

hidrosulfuro, cloruro de hidrógeno, amoníaco y preferiblemente se hidrocrackea adicionalmente a una temperatura de 350-430 °C, una presión de 30-180 barg, una LHSV de 0,5-4 h⁻¹ y/o bajo una razón de H₂ a hidrocarburos de 800-2000 NL:L para reducir el punto de ebullición final de al menos el 10 % antes de enviarse al craqueador a vapor.

- 5 16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho primer diluyente se selecciona de una nafta y/o un disolvente parafínico y/o un gasóleo o un gasóleo de destilación directa, que contiene como máximo un 1 % en peso de azufre, preferiblemente como máximo un 0,1 % en peso de azufre, y/o una corriente de hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición de entre 50 °C y 150 °C o un intervalo de ebullición de entre 150 °C y 250 °C o un intervalo de ebullición de entre 200 °C y 350 °C que tiene preferiblemente un índice de bromo de como máximo 5 g de Br₂/100 g, y/o un índice de dieno de como máximo 0,5 g de I₂/100 g, incluso más preferiblemente dicho primer diluyente es dicha corriente de hidrocarburos purificados recuperada en la etapa e) o cualquier combinación de los mismos.
- 10

Figura 1. Visión general de la posible corriente de proceso

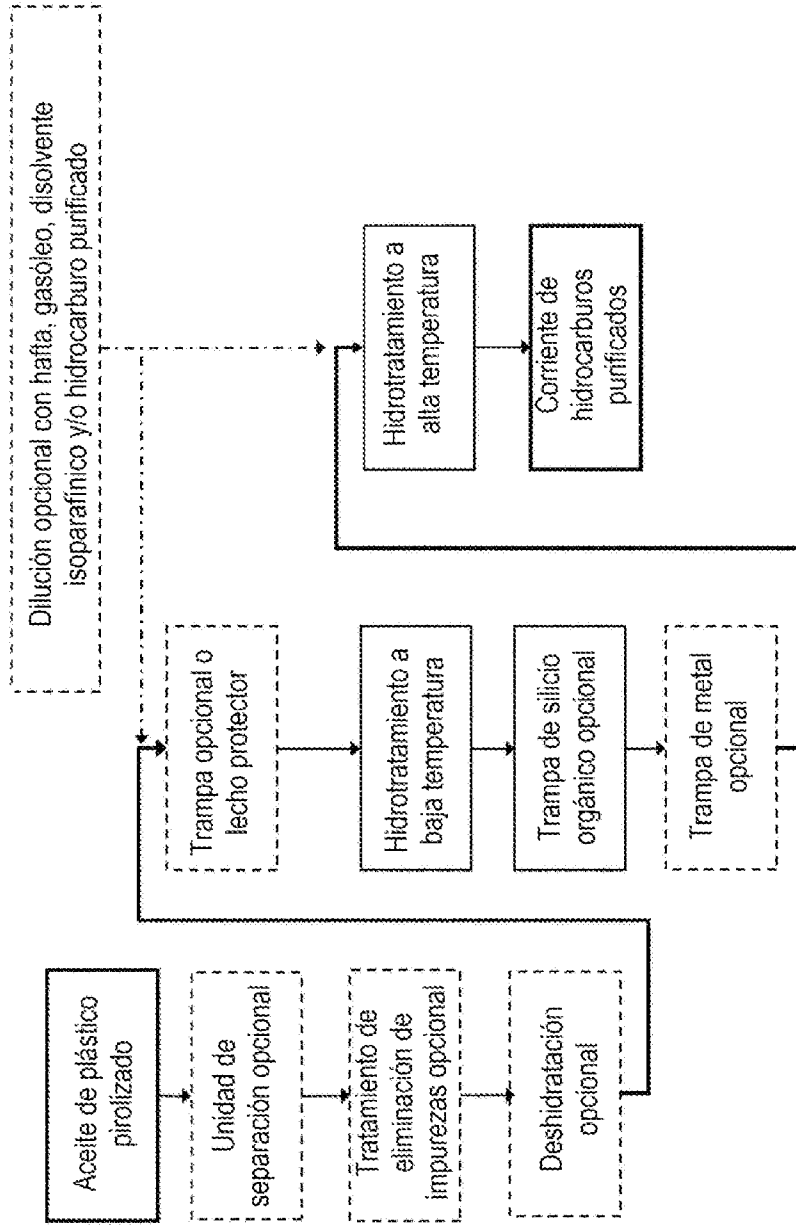


Figura 2. Visión general de la posible corriente de proceso y la aplicación

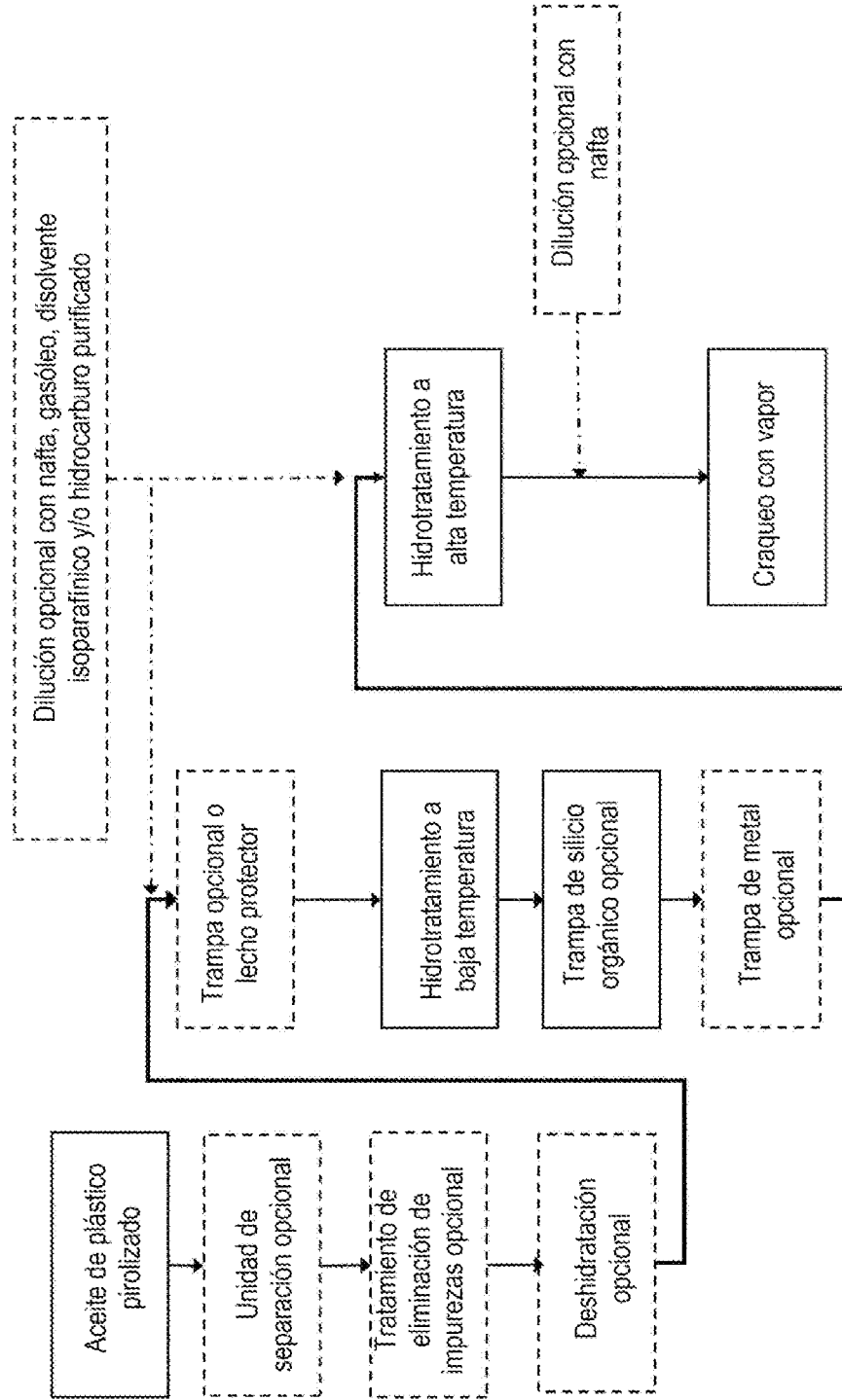


Figura 3: Índice de dieno en función de la temperatura de la prueba en el caso :

