

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 596**

51 Int. Cl.:

C10G 45/00	(2006.01)	C10G 69/02	(2006.01)
C07C 45/35	(2006.01)	C10G 70/00	(2006.01)
C07C 5/327	(2006.01)		
C10G 45/02	(2006.01)		
C10G 47/36	(2006.01)		
C10G 1/10	(2006.01)		
C10G 9/36	(2006.01)		
C10G 65/12	(2006.01)		
C10G 69/06	(2006.01)		
C10G 47/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014 PCT/EP2014/079151**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128033**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14816324 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3110912**

54 Título: **Proceso para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos valiosos**

30 Prioridad:

25.02.2014 EP 14156623

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2018

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (50.0%)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA y
SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WARD, ANDREW MARK;
OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA y
NARAYANASWAMY, RAVICHANDER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 673 596 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

Proceso para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos valiosos

5 La presente invención se refiere a un proceso para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos valiosos. Más en detalle, el presente proceso comprende suministrar residuo plástico mezclado (MWP) a un reactor de pirólisis, convertir dicho MWP en una corriente gaseosa y una corriente líquida, y procesar adicionalmente dicha corriente gaseosa en productos petroquímicos valiosos.

10 El documento WO2013/169367 se refiere a un proceso para generar un aceite base de lubricación de alta viscosidad, que comprende: a) hidrocraquear una mezcla, que comprende (1) una cera pesada derivada de la pirólisis de un suministro de plástico y (2) una materia prima de aceite lubricante, en una zona de hidrocraqueo de lubricante en presencia de un catalizador de hidrocraqueo e hidrógeno en condiciones de hidrocraqueo de lubricante para producir una corriente hidrocraqueada; y b) desparafinar al menos una parte de la corriente hidrocraqueada en una zona de hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización e hidrógeno en condiciones de hidroisomerización para producir un aceite base. Las ceras pesadas pueden prepararse por pirólisis de un suministro de plástico por medios bien conocidos para los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6 143 940. El efluente de la zona de pirólisis normalmente contiene una gama de materiales de amplio punto de ebullición. El efluente de la zona de pirólisis (parte líquida) es ceroso y tiene un punto de fluidez elevado. Comprende n-parafinas y algunas olefinas.

25 El documento WO2013/169367, por tanto, divulga un proceso para producir aceites base lubricantes de alta viscosidad mediante un proceso de hidrocraqueo seguido por hidroisomerización e hidroacabado y emplea como suministro una mezcla de cera pesada de pirólisis de plásticos y una materia básica de aceite lubricante convencional. La cera pesada contiene un 30-90 % en peso de n-parafinas, un 5-25 % en peso de olefinas y < 5 % en peso de aromáticos. El documento WO2013/169367 muestra que cosuministrando la cera pesada en un suministro de hidrocraqueo, la cera pesada se concentraba en el corte de +343 °C del producto. El objetivo de esta referencia es maximizar el corte de +343 °C de los productos, es decir, maximizar los aceites base lubricantes (+343 °C).

30 La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2009/151233 se refiere a un método que comprende las etapas de: a) pirolizar una biomasa simultáneamente con un residuo plástico, en el que dicho residuo plástico comprende al menos aproximadamente un 75 % en peso de poliolefinas a una temperatura de aproximadamente 450 °C hasta aproximadamente 650 °C para producir aceite de pirólisis; b) separar el aceite de pirólisis en al menos dos fracciones componentes que comprenden una fracción de +650 °F y una fracción de -650 °F; c) hidrotratar al menos una de las al menos dos fracciones componentes para producir al menos un intermedio hidrotratado; y d) isomerizar catalíticamente el al menos un intermedio hidrotratado para producir al menos un producto isomerizado. Un objetivo de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2009/151233 es maximizar los combustibles de transportes generados siguiendo las etapas de cosuministro de la biomasa y plásticos a una unidad de pirólisis, hidrotratamiento e isomerización de al menos una fracción de corte de ebullición en el producto de la unidad de pirólisis para formar un combustible de transporte. La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2009/151233 no se interesa sobre el cosuministro de líquido de pirólisis junto con suministro de petróleo a un hidrocraqueador y la estabilidad de asfaltenos en el suministro del hidrocraqueador combinado.

45 Un artículo "Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product", H.S Joo et al., Fuel Processing Technology, 1 de enero de 1998 (01-01-1998), páginas 25-40 se refiere a la revalorización de un líquido residual de pirólisis de plásticos en un producto de la gama de la gasolina usando un proceso secuencial de tres etapas que consiste en hidrotratamiento, hidrocraqueo y destilación, en el que el líquido de pirólisis original según se recibe se separó en dos fracciones por destilación a 90 °C y 20 milibares, y el material de suministro fue la fracción residual que asciende a un 58 % del líquido de pirólisis de plásticos sin procesar. Esta fracción residual era un líquido negro opaco que contenía un 71 % en peso de la fracción de gasóleo (+205 °C) y un 29 % en peso de la fracción de nafta de acuerdo con la distribución del punto de ebullición. Esta referencia se refiere al hidrocraqueo de un líquido residual a partir de un proceso de pirólisis de plástico. Los productos líquidos del proceso de pirólisis se destilan para producir una fracción de destilado (48 % en peso) y una fracción líquida residual (52 % en peso). Esta fracción líquida residual que contiene un 29 % en peso de hidrocarburos de la gama de nafta y un 71 % en peso de hidrocarburos que hierven por encima de 205 °C es el suministro al proceso de hidrocraqueo. El producto contenía un 46 % en peso de material en el intervalo de ebullición de la gasolina. Esta referencia no muestra, por tanto, un proceso integrado para maximizar los productos petroquímicos.

60 El documento JP11061147A y el documento JP11061148A divulgan un método de pirólisis de plásticos, en el que el aceite de pirólisis se hidrogena para liberarlo de cloro y se mezcla con aceite de petróleo y se suministra a una unidad de refinado.

65 El documento JP10310778A divulga un proceso en el que el aceite de pirólisis al 0-100 % en volumen se mezcla con una corriente de petróleo que hierve por debajo de 250 °C y se suministra a una unidad FCC. La calidad del aceite de pirólisis debe tener 0,1-5 g de dienos/100 g, un 0,0007-1 % en peso de cloro y un 0,0001-1 % en peso de

oxígeno.

Los residuos plásticos se derivan principalmente a vertederos o se incineran, derivándose una fracción más pequeña a reciclaje. A lo largo de los años, con el aumento de las normativas y las tasas sobre los vertederos, el porcentaje de residuos tras el consumo que se recicla o incinera para la recuperación de energía está aumentando gradualmente. La estadística de 2009 de Plastics Europe indica que se generaron aproximadamente 24,4 millones de toneladas de residuos plásticos en Europa. De estos, el 54 % se trató mediante reciclaje (22,6 %) o recuperación de energía (31,3 %). Los plásticos derivados a vertederos fueron aproximadamente un 46,1 %. Por tanto, la eliminación de residuos plásticos en vertederos está llegando a ser cada vez más difícil.

La pirólisis de residuos plásticos en productos como nafta, etileno, propileno y aromáticos puede clasificarse en la categoría de reciclado de materia prima de residuos plásticos. Con los precios de nafta aumentado drásticamente, los craqueadores a vapor que funcionan sobre suministros de nafta están en una posición desfavorable en comparación con los craqueadores a vapor que funcionan sobre suministros de hidrocarburo gaseoso más baratos. Si una parte del suministro de nafta a los craqueadores a vapor se reemplaza por una cantidad equivalente de productos de procesos de conversión de plásticos, como pirólisis, la situación económica para los craqueadores a vapor que funcionan sobre suministros de nafta mejorará.

Para generar un impacto sobre la economía de volúmenes muy grandes en operaciones de plantas de craqueador a vapor continuo, es necesario que el proceso de pirólisis también sea continuo. No existen plantas a gran escala actualmente que conviertan directamente los residuos plásticos en una única etapa en productos petroquímicos. Los intentos previos en el mundo, se han centrado en la generación de combustibles líquidos a partir de residuos plásticos. Estas plantas son de pequeña escala o de naturaleza modular. Las reacciones realizadas en dichas plantas de pequeña escala también se realizan durante largos periodos de residencia, haciendo que sean menos adecuados para operaciones continuas a escalas mayores. Algunos intentos previos también se han centrado en generar materias básicas para craqueadores a vapor a partir de residuos plásticos. Sin embargo, estos dependen de la disponibilidad de hornos de craqueador a vapor para que sean satisfactorios. Además, la conversión de estos suministros de craqueador a vapor producidos en hornos de craqueador típicamente provocarían la producción de altas cantidades de metano, lo que es indeseable.

La pirólisis de plásticos residuales mezclados (MPW) proporciona rendimiento de gases y líquidos. El rendimiento de producto gaseoso es rico en componentes olefínicos. El producto líquido es rico en aromáticos. Dependiendo de la intensidad de las operaciones en el reactor de pirólisis, los rendimientos de olefinas ligeras del reactor de pirólisis pueden aumentarse y puede aumentarse el rendimiento de aromáticos. El producto de pirólisis líquido tiene todas las clases de compuestos en el mismo en proporciones variables, es decir, parafinas, iso-parafinas, naftenos, olefinas y aromáticos.

Un aspecto o característica de la presente invención es proporcionar un método para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos valiosos, en el que pueda aumentarse el rendimiento de productos petroquímicos valiosos.

Otro aspecto o característica de la presente invención es proporcionar un método para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos valiosos, en el que la composición química de la corriente líquida que proviene del reactor de pirólisis se usa para unidades de hidroprocesamiento específicas.

La presente invención, por tanto, se refiere a un proceso para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos valiosos, como se define en la reivindicación 1, que comprende suministrar residuo plástico mezclado (MWP) en un reactor de pirólisis, convertir en dicho reactor el MWP en una corriente gaseosa y una corriente líquida, y procesar adicionalmente dicha corriente gaseosa en productos petroquímicos valiosos, comprendiendo además dicho proceso las etapas de:

- i) suministrar dicha corriente líquida, junto con un suministro de hidrocrackeador, a una unidad de hidrocrackeo;
- ii) convertir dicha corriente líquida, junto con dicho suministro de hidrocrackeador, a través de hidrocrackeo en al menos una corriente gaseosa y una corriente líquida;
- iii) procesar adicionalmente dicha al menos una corriente gaseosa en productos petroquímicos valiosos, en el que la etapa i) dicha corriente líquida de dicho reactor de pirólisis se separa en primer lugar en una corriente líquida que tiene un alto contenido de aromáticos y una corriente líquida que tiene un bajo contenido de aromáticos, en el que dicha corriente líquida que tiene un bajo contenido de aromáticos se envía después a dicha unidad de hidrocrackeo.

De acuerdo con el presente método, el rendimiento de productos petroquímicos valiosos se aumenta significativamente porque la corriente líquida que proviene del reactor de pirólisis se envía a un reactor de hidrocrackeo y se convierte en al menos una corriente gaseosa, a partir de dicha corriente gaseosa también pueden obtenerse productos petroquímicos valiosos. Por tanto, los productos petroquímicos valiosos de acuerdo con la presente invención no solamente se originan de la corriente gaseosa que proviene directamente del reactor de pirólisis, sino también de una corriente gaseosa que proviene del reactor de hidrocrackeo.

Un problema subyacente de la presente invención es maximizar los productos petroquímicos, por ejemplo, etano, propano, butano, etileno, propileno, butenos y aromáticos como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, de plásticos mezclados y proporcionar un proceso integrado que también mantenga un suministro estable al hidrocrackeador. En una realización preferida, el presente método, por tanto, se centra en maximizar la producción de productos petroquímicos a partir de plásticos mezclados en un proceso integrado que combina pirolizador, hidrocrackeo, craqueador a vapor, PDH y BDH. Para maximizar la producción de productos petroquímicos, el reactor de pirólisis se hace funcionar preferiblemente en operaciones de mayor intensidad que maximizan los rendimientos de olefinas ligeras y aromáticos en la salida del pirolizador. El producto líquido que hierve por debajo de 240 °C tiene aproximadamente un 70 % de contenido de aromáticos. Esto es diferente del documento WO2013/169367. Para minimizar la posibilidad de generar una mezcla de suministro inestable al hidrocrackeador que provoque la precipitación de asfaltenos en el suministro de hidrocrackeador, se prefiere aplicar normas de mezclado como las mencionadas en las reivindicaciones dependientes. Este es especialmente útil en realizaciones donde el suministro de petróleo es rico en contenido de asfaltenos como residuo pesado atmosférico o de vacío árabe. El efecto de esta solución combinada se ha demostrado en los ejemplos a partir de los que está claro que el corte C5-150 °C se maximiza y se minimiza el de +343 °C. Por tanto, se maximizan los productos petroquímicos.

La expresión "al menos una corriente gaseosa", como se usa en este documento, significa que la reacción de hidrocrackeo puede producir una pluralidad de corrientes gaseosas. Por lo tanto, la presente invención no se restringe a ninguna cantidad de corrientes gaseosas producidas de la unidad de hidrocrackeo. La expresión "productos petroquímicos valiosos", como se usa en este documento, se refiere a materiales de partida, tales como, por ejemplo, H₂, CO, CO₂, CH₄, etano, propano, butanos, etileno, propileno y butenos, pero también benceno, tolueno y xilenos (BTX).

Un beneficio inesperado adicional del presente método es que la combinación de la corriente líquida que proviene del reactor de pirólisis con un suministro de hidrocrackeador, preferiblemente fondos de destilación crudos de destilación atmosférica (AR) y/o destilación por vacío (VR), produce una corriente de suministro combinada para la unidad de hidrocrackeo que tiene una curva de ebullición similar al aceite crudo completo.

Además, un problema con los fondos de destilación crudos de la destilación atmosférica (AR) y/o la destilación por vacío (VR) es la agregación de asfaltenos, que provoca graves problemas en las unidades de procesamiento posteriores. Los autores de la presente invención ahora descubrieron que combinar la corriente líquida que proviene del reactor de pirólisis con un suministro de hidrocrackeador, y suministrar el suministro mezclado así obtenido a un reactor de hidrocrackeo tiene un efecto positivo en el mantenimiento de los asfaltenos en el AR o VR en un estado disuelto y, por lo tanto, reduciría las impurezas de los catalizadores de hidroprocesamiento. En otras palabras, en dicha materia básica combinada los asfaltenos se mantienen en un estado disuelto.

Además, un problema dentro del campo de las unidades de hidrocrackeo es la presencia de metales indeseados en el suministro de hidrocrackeador. Los autores de la presente invención ahora descubrieron que combinar la corriente líquida que proviene del reactor de pirólisis con un suministro de hidrocrackeador, y suministrar el suministro mezclado así obtenido a un reactor de hidrocrackeo provoca un menor contenido de metales de la materia básica en comparación con el residuo atmosférico (AR) o el residuo por vacío (VR) sin la adición de la corriente líquida mencionada anteriormente.

Además, un problema dentro del campo de las unidades de hidrocrackeo es el contenido de azufre del suministro de hidrocrackeador. Un alto contenido de azufre provoca la producción de altas cantidades de sulfuro de hidrógeno que compiten con el hidrógeno por los sitios activos de los catalizadores de hidroprocesamiento en la zona de reacción de hidroprocesamiento. La presión parcial de hidrógeno también queda reducida, afectando de este modo al rendimiento de la reacción. Los autores de la presente invención ahora descubrieron que combinar la corriente líquida que proviene del reactor de pirólisis con un suministro de hidrocrackeador, y suministrar el suministro mezclado así obtenido a un reactor de hidrocrackeo produce un menor contenido de azufre de la materia básica en comparación con el residuo atmosférico (AR) o residuo por vacío (VR) sin la adición de la corriente líquida mencionada anteriormente. La presente invención, por tanto, se refiere al uso de una corriente líquida de un reactor de pirólisis de MWP en una mezcla con un suministro de hidrocrackeador para reducir el contenido de azufre de dicho suministro de hidrocrackeador en una unidad de hidrocrackeo.

Como se analiza anteriormente, la pirólisis de residuo plástico mezclado (MWP) proporciona gases y líquidos. El rendimiento del producto gaseoso es rico en componentes olefínicos. El producto líquido es rico en aromáticos. Dependiendo de la intensidad de las operaciones en el reactor de pirólisis, los rendimientos de olefinas ligeras del reactor de pirólisis pueden aumentarse y puede aumentarse el rendimiento de aromáticos. El producto de pirólisis líquido tiene todas las clases de compuestos en el mismo en proporciones variables, es decir, parafinas, iso-parafinas, naftenos, olefinas y aromáticos.

Las condiciones de funcionamiento para el reactor de pirólisis de acuerdo con la presente invención incluyen condiciones de funcionamiento: 550-730 °C, relación de catalizador a suministro de 6 o mayor, una composición de catalizador que comprende catalizador de craqueo catalítico fluidizado (FCC) y un catalizador de zeolita ZSM-5, en

el que el catalizador de zeolita ZSM-5 constituye hasta al menos un 10 % en peso de la composición de catalizador. Desde la perspectiva de obtener un alto rendimiento de productos petroquímicos valiosos en la unidad de hidrocrqueo ubicada posteriormente, se prefiere realizar la reacción de pirólisis de modo que un 90 % de dicha corriente líquida que proviene de dicho reactor de pirólisis hierva por debajo de 350 °C. La forma en que se hace funcionar el reactor de pirólisis se refiere, por tanto, a un proceso de pirólisis de alta intensidad que no solamente produce más olefinas ligeras, sino que también produce suficientes aromáticos para ayudar a mantener el suministro de hidrocrqueador estable. Las condiciones del proceso del reactor de hidrocrqueo de acuerdo con la presente invención incluyen temperaturas de 330-500 °C, un intervalo de presión de 70-200 barg, uso de reactores de lecho fijo, en ebullición o en suspensión. Los catalizadores para hidrocrqueo son catalizadores de hidrocrqueo disponibles en el mercado como Co-Mo/Ni-Mo sobre alúmina o aquellos otros usados de forma comercial.

La expresión residuo plástico mezclado (MWP) como se usa en este documento comprende al menos uno de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno (PET), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliamida, policarbonato, poliuretano, poliéster, caucho natural y sintético, gomas, polímeros rellenos, compuestos, aleaciones de plástico, plásticos disueltos en un disolvente, biomasa, aceites biológicos y aceites de petróleo.

De acuerdo con la presente invención, la corriente líquida de dicho reactor de pirólisis se separa en una corriente líquida que tiene un alto contenido de aromáticos y una corriente líquida que tiene un bajo contenido de aromáticos, en el que la corriente líquida que tiene un bajo contenido de aromáticos se envía a dicha unidad de hidrocrqueo. Dicha separación se prefiere cuando el suministro de hidrocrqueador no es propenso a precipitación de asfaltenos.

De acuerdo con el presente método, al menos una corriente gaseosa originada en la unidad de hidrocrqueo se procesa adicionalmente en productos petroquímicos valiosos. En una realización preferida, la corriente gaseosa originada en dicho reactor de pirólisis se combina con dicha al menos una corriente gaseosa que se origina en dicha unidad de hidrocrqueo y la corriente gaseosa combinada se procesa adicionalmente en productos petroquímicos valiosos.

De acuerdo con una realización preferida, la corriente gaseosa de dicho reactor de pirólisis y dicha al menos una corriente gaseosa originada en dicha unidad de hidrocrqueo se procesan adicionalmente en una o más unidades de procesamiento elegidas del grupo de unidad de craqueo a vapor, unidad de deshidrogenación de propano, unidad de deshidrogenación de butano y unidad combinada de deshidrogenación de propano/butano, incluso más preferiblemente una unidad de craqueo a vapor y una o más unidades de procesamiento elegidas del grupo de unidad de deshidrogenación de propano, unidad de deshidrogenación de butano y unidad combinada de deshidrogenación de propano/butano.

El presente proceso comprende además separar dicha corriente gaseosa de dicho reactor de pirólisis y/o dicha al menos una corriente gaseosa originada en dicha unidad de hidrocrqueo en una fracción ligera, una fracción C2, una fracción C3 y una fracción C4 antes del procesamiento adicional.

Se prefiere suministrar dicha fracción C2 a dicha unidad de craqueo a vapor, dicha fracción C3 a dicha unidad de deshidrogenación de propano y dicha fracción C4 a dicha unidad de deshidrogenación de butano, respectivamente. En caso de una corriente mezclada que comprende tanto la fracción C3 como la fracción C4, se prefiere enviar esa corriente mezclada a una unidad combinada de deshidrogenación de propano/butano, posiblemente con una recirculación a la entrada de la misma de C3 y C4 sin convertir.

De acuerdo con una realización preferida, el residuo plástico mezclado del material de partida (MWP) se envía a un separador para la eliminación de PVC antes de suministrar el MWP a un reactor de pirólisis. Por tanto, únicamente hay cantidades mínimas de PVC/cloro presentes en el suministro a la unidad de pirólisis. La corriente de PVC segregada puede deshidroclorarse de forma térmica a temperaturas de hasta 450 °C y después suministrarse a una unidad de hidroprocesamiento o unidad de pirólisis. De acuerdo con esta manera, se controlan las cuestiones metalúrgicas de la zona de reacción. De acuerdo con otra realización preferida, el presente proceso no comprende hidrogenación de ninguna corriente líquida que provenga de dicho reactor de pirólisis para liberarla de cloro, antes de realizar la etapa i).

La presente invención se refiere, por tanto, al uso de una corriente líquida de un reactor de pirólisis de MWP en una mezcla con un suministro de hidrocrqueador para reducir el contenido de metales de dicho suministro de hidrocrqueador en una unidad de hidrocrqueo.

Además, la presente invención se refiere también al uso de una corriente líquida de un reactor de pirólisis de MWP en una mezcla con un suministro de hidrocrqueador para reducir la viscosidad de dicho suministro de hidrocrqueador en una unidad de hidrocrqueo.

La presente invención se describirá en mayor detalle a continuación y junto con el dibujo adjunto. En este dibujo, el líquido de pirólisis tiene, por ejemplo, una relación de átomos H/C de 1,4-1,5 que está cercana a la relación de átomos H/C de los fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío siendo el líquido de pirólisis mucho más ligero que los fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío.

Por tanto, en este caso, la mezcla combinada tendría una curva de ebullición similar al aceite crudo completo.

De acuerdo con un ejemplo en el que los compuestos aromáticos se extraen del líquido de pirólisis, entonces la parte restante del líquido de pirólisis tendrá, por ejemplo, una relación de átomos de H/C de 2-2,2. Este valor es probablemente mayor que la relación de átomos de H/C de fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío. En un suministro de hidrocrackeador que emplea dicha combinación del líquido de pirólisis no aromático y fondos crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío, el contenido de hidrógeno del suministro mezclado así obtenido se potencia. Esta ruta de suministro del compuesto no aromático de aceite de pirólisis a la unidad de hidrocrackeo es especialmente útil en casos donde el residuo de aceite crudo, como suministro para la unidad de hidrocrackeo, no es propenso a precipitación de asfaltenos por mezcla del residuo de aceite crudo con este aceite de pirólisis no aromático.

La presente invención muestra un proceso integrado para maximizar los compuestos petroquímicos a partir de plásticos y también muestra la manera de preparar mezclas de suministro para mantener un suministro estable al hidrocrackeador. La presente invención emplea preferiblemente un proceso inicial de pirólisis de alta intensidad para maximizar las olefinas ligeras y producir líquido aromático (que está cerca de un 90 % en peso de los líquidos que hierven por debajo de 350 °C) para ayudar en la estabilidad del suministro de hidrocrackeador.

La única figura es una ilustración esquemática de una realización del proceso de la invención.

Con referencia ahora al proceso y aparato 101 representado esquemáticamente en la única figura, se muestran un reactor de pirólisis 2 y una unidad de hidrocrackeo 9. El residuo plástico mezclado 1 se introduce en el reactor de pirólisis 2 que produce un producto gaseoso 12 y un producto líquido 5. El producto gaseoso 12 puede separarse adicionalmente en corrientes individuales, como la corriente 13 que comprende H₂, CO, CO₂, CH₄, la corriente 14 que comprende etano, la corriente 15 que comprende propano, la corriente 16 que comprende butano y la corriente 17 que comprende etileno, propileno, butenos. La corriente 14 puede procesarse adicionalmente en un crackeador a vapor, la corriente 15 en una unidad de deshidrogenación de propano y la corriente 16 en una unidad de deshidrogenación de butano, respectivamente. Como se menciona anteriormente, el residuo plástico mezclado (MWP) 1 puede experimentar una etapa de separación (no mostrada en esta ocasión) para la eliminación del PVC antes de suministrar el MWP al reactor de pirólisis 2. La corriente de PVC segregada puede deshidroclorarse de forma térmica a temperaturas de hasta 450 °C y después suministrarse al reactor de pirólisis 2.

La corriente líquida 5 del reactor de pirólisis 2 se separa en la unidad de separación 4 en una corriente 6 que tiene alto contenido de aromáticos y una corriente 7 que tiene un bajo contenido de aromáticos, en el que la corriente 7 que tiene bajo contenido de aromáticos se envía a la unidad de hidrocrackeador 9. La corriente 7 se suministra, junto con un suministro de hidrocrackeador 3, a la entrada de la unidad de hidrocrackeo 9. En la unidad de hidrocrackeo 9 el suministro líquido mezclado así introducido está en presencia de hidrógeno (no mostrado), se hidrocrackea y se convierte en un producto gaseoso 11 y un producto líquido 10, en que el producto líquido 10 puede procesarse adicionalmente en diferentes procesos químicos. El producto gaseoso 11 se procesará adicionalmente en productos petroquímicos valiosos. El producto gaseoso 11 puede separarse adicionalmente en corrientes individuales, como la corriente 13 que comprende H₂, CO, CO₂, CH₄, la corriente 14 que comprende etano, la corriente 15 que comprende propano, la corriente 16 que comprende butano y la corriente 17 que comprende etileno, propileno, butenos. La corriente 14 puede procesarse adicionalmente en un crackeador a vapor, la corriente 15 en una unidad de deshidrogenación de propano y la corriente 16 en una unidad de deshidrogenación de butano. El producto gaseoso 11 también puede mezclarse con un producto gaseoso 12, y el producto gaseoso mezclado se procesa adicionalmente en productos petroquímicos valiosos como se analiza anteriormente. Los ejemplos de suministro de hidrocrackeador 3 son, por ejemplo, fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío.

Los ejemplos de "productos petroquímicos valiosos" como se usa en este documento se refieren a materiales de partida, tales como, por ejemplo, H₂, CO, CO₂, CH₄, etano, propano, butanos, etileno, propileno y butenos, pero también benceno, tolueno y xilenos (BTX).

Los siguientes beneficios adicionales también surgen de combinar estos aceites de pirólisis de plásticos mezclados con un suministro de hidrocrackeador, tal como fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío.

Una característica es que el contenido de metales del suministro combinado se reduce en comparación con los fondos de destilación crudos únicamente de destilación atmosférica y/o destilación al vacío. Esto hace que la necesidad de desmetalizado por unidad de volumen de suministro sea inferior en el reactor de hidroprocesamiento.

Otra característica es que la adición del líquido de pirólisis también reduce la viscosidad de los fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío haciendo que la corriente combinada sea más fácil de bombear y más susceptible a hidroprocesamiento.

Otra característica es que los autores de la presente invención asumen que los asfaltenos son más estables en

soluciones con menor viscosidad de lo que se posibilita por la presente invención. Como resultado, se reducen las impurezas del catalizador de hidroprocesamiento por depósito de asfaltenos.

Como se menciona anteriormente, la división del líquido de pirólisis en productos aromáticos y no aromáticos y el envío de los productos no aromáticos junto con los fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío para hidrocrqueo es un beneficio del presente método también. Los productos aromáticos pueden evitar la unidad de hidrocrqueo para dar mayores rendimientos de aromáticos. Esta ruta de suministro de productos no aromáticos desde el aceite de pirólisis a la unidad de hidrocrqueo para potenciar el rendimiento de productos petroquímicos es especialmente útil en casos donde el residuo de aceite crudo, como un suministro para la unidad de hidrocrqueo, no es propenso a la precipitación de asfaltenos por mezcla del residuo de aceite crudo con este aceite de pirólisis no aromático.

En una situación donde los residuos de aceite crudo son propensos a la precipitación de asfaltenos, se prefiere mezclar el aceite de pirólisis completo con residuos de aceite crudo sin someterlo a extracción de aromáticos. En estas realizaciones, los aromáticos presentes en el aceite de pirólisis reforzarán el contenido global de aromáticos en el suministro para la unidad de hidrocrqueo que mantendrá los asfaltenos en una condición disuelta. Los residuos de aceite crudo se mezclan con aceite de pirólisis en una proporción en peso o volumen tal que produce la mezcla combinada del suministro y el disolvente antes de entrar en la unidad de hidroprocesamiento o sus calentadores de suministro que tiene un valor S medido según ASTM D7157-12 de más de 1.

Ejemplo 1:

Se usó un reactor tubular de laboratorio de lecho fluidizado *in situ* que tiene una longitud de 783 mm y un diámetro interior de 15 mm. El reactor se alojó en un horno tubular de 3 zonas con zonas divididas con control dependiente de temperatura para cada zona. El tamaño de cada zona era de 9,3 pulgadas (236,2 mm). La longitud calentada global del reactor colocado dentro del horno fue de 591 mm. La temperatura de pared del reactor se midió en centro de cada zona y se usó para controlar el calentamiento de cada zona del horno. El reactor tenía un fondo cónico y la temperatura del lecho del reactor se midió usando un termopar alojado dentro de una vaina y colocada dentro del reactor en la parte superior del fondo cónico. Además, la temperatura de la pared del reactor se midió en el fondo cónico para asegurar que el fondo del reactor estaba caliente. El fondo del reactor se colocó en el centro de la zona de fondo del horno para minimizar el efecto de las pérdidas de calor de la tapa final del horno y para mantener la temperatura de la pared del fondo del reactor en una diferencia de 20 °C de la temperatura del lecho interno medida. Se prepararon 1,5 g de un suministro de plástico mezclado que tenía una composición de un 19 % en peso de HDPE, un 21 % en peso de LDPE, un 24 % en peso de PP, un 12 % en peso de C4-LLDPE, un 6 % en peso de C6-LLDPE, un 11 % en peso de PS y un 7 % en peso de PET. El catalizador de FCC empleado se usó en combinación con un catalizador de zeolita ZSM-5 en la proporción de 62,5 % en peso de catalizador de FCC empleado y un 37,5 % en peso de catalizador de zeolita ZSM-5. Los suministros de plástico estaban en forma de un polvo de plástico de 200 micrómetros. El catalizador de FCC era un catalizador de FCC empleado obtenido de una refinería en funcionamiento. El catalizador de FCC usado tenía un coque residual en el mismo de un 0,23 % en peso. El catalizador de zeolita ZSM-5 usado era un catalizador de zeolita ZSM-5 disponible en el mercado. La mezcla de catalizador seco usada en el experimento fue de 8,95 g. La relación de catalizador/suministro de plástico empleada fue ~5,96. El suministro de plástico se mezcló con el catalizador por agitación en una cubeta y después se suministró al reactor. Antes de cargar el suministro, la temperatura del lecho medida por el termopar interno del reactor era de 700 °C. Se usó un flujo de gas de N₂ a 175 Ncc/min (normal cc/min) como gas de fluidización y portador. Los productos de conversión del reactor se recogieron y se condensaron en un condensador. Los productos no condensados se recogieron en un recipiente de recogida de gases y se analizó la composición de gases usando un analizador de gases de refinería (M/s AC Analyticals B.V., Países Bajos). Los productos líquidos se caracterizaron para su distribución de punto de ebullición usando GC de destilación simulada (M/s AC Analyticals B.V., Países Bajos). Además, se realizó un análisis de hidrocarburos detallado (hasta hidrocarburos C13) usando un analizador DHA (M/s AC Analyticals B.V., Países Bajos). El coque depositado en el catalizador se determinó usando un analizador de CO CO₂ basado en IR. Los equilibrios de masas se determinaron sumando los rendimientos de gas, líquido y coque. Los rendimientos de producto individual se determinaron y presentaron en una base de producto normalizada. Estos resultados se presentan en la tabla 1 a continuación.

El rendimiento de olefinas ligeras de este experimento fue de un 34,91 % en peso. Los rendimientos de producto fueron de un 46,6 % en peso de gas, un 50,4 % en peso de líquidos y un 3,1 % en peso de coque. El rendimiento de producto líquido que hierve < 220 °C fue de un 43,57 % en peso. El análisis detallado de hidrocarburos del producto líquido que hierve a < 240 °C se proporciona en la tabla 2. El líquido tenía ~75,4 % en peso de aromáticos en el mismo.

Tabla 1: rendimientos de productos de la pirólisis de plásticos mezclados

Productos de pirólisis de plásticos mezclados	% en peso
H ₂	0,14
Metano	1,49
Etano	0,92

ES 2 673 596 T3

Etileno	6,77
Dióxido de carbono	1,85
Propano	2,95
Propileno	15,84
i-butano	2,77
n-butano	1,15
t-2-buteno	2,98
1-buteno	2,08
i-butileno	4,90
c-2-buteno	2,20
1,3-butadieno	0,14
Monóxido de carbono	0,39
Gasolina	43,57
Gasóleo	5,82
Pesados	0,98
Coque	3,06

Tabla 2: análisis detallado de hidrocarburos de la corriente de pirólisis de plásticos mezclados que hierve por debajo de 240 °C

Carbono	n-parafinas	Iso-parafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos	Total
C5	-	-	0,017	-	-	0,017
C6	0,03	0,04	0,361	0,08	3,99	4,50
C7	0,32	0,58	1,294	0,33	14,82	17,34
C8	0,44	2,05	0,316	0,88	31,96	35,63
C9	0,23	5,14	0,111	1,51	13,11	20,10
C10	0,15	2,50	-	0,30	4,85	7,80
C11	0,13	3,42	0,038	0,35	2,21	6,16
C12	0,08	0,16	-	-	4,43	4,67
C13	0,03	-	-	-	-	0,03
total	1,41	13,88	2,137	3,44	75,37	96,25
Total de desconocidos						3,727
Total de pesados						0,026

5 Ejemplo 2

El análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) del residuo de +340 °C (AHAR) de aceite crudo pesado árabe es 53,7/34,8/3,1/8,1. El análisis de SARA para el aceite de pirólisis de plástico (PPOil) que hierve por debajo de 240 °C es 24,6/75,4/0/0. La combinación de estas corrientes en diferentes proporciones ponderales se analiza en la siguiente tabla junto con la concentración predicha de asfaltenos estables en estas mezclas.

10

	AHAR al 100 %	AHAR al 70 % + PPOil al 30 %	AHAR al 50 % + PPOil al 50 %	AHAR al 25 % + PPOil al 75 %	PPOil al 100%
Asfaltenos	8,1	5,7	4,1	2,0	0,0
Saturados	53,7	45,0	39,2	31,9	24,6
Aromáticos	34,8	47,0	55,1	65,2	75,4
Resinas	3,1	2,2	1,6	0,8	0,0
Concentración predicha de asfaleno estable en mezcla de aromáticos y concentración resinas en la mezcla	4,6	6,3	7,4	8,8	10,2

15

Como puede observarse a partir de la tabla, las combinaciones de asfaltenos estables pueden obtenerse en la mezcla AHAR con PPOil en todas las proporciones que exceden o están por encima de un 30 % en peso de PPOil en la mezcla.

Ejemplo 3

20

Se mezclan 50,39 kg del aceite de pirólisis producido por pirólisis de 100 kg de plásticos mezclados dados en el ejemplo 1 con 200 kg de AR ligero árabe y se suministran a una unidad de hidrocrqueo que funciona a 394 °C y 186 kg/cm²g. El rendimiento es el siguiente:

Producto	Rendimiento, kg
H2	
Metano+etano	4,9
Propano	8,1
Butano	17,0
Etileno	0
Propileno	0
Butenos	0
1,3-butadieno	0
Dióxido de carbono	0
Monóxido de carbono	0
C5-150 °C	93,2
H2S	4,5
NH3	0,2
150-288 °C	87,1
288-343 °C	30,6
+343 °C	4,9

Ejemplo 4

- 5 Los rendimientos del proceso global procesando 100 kg de plástico mezclado y 200 kg de AL AR en una combinación de pirólisis e hidrocrqueo en las condiciones mencionadas en los ejemplos 1 y 3 anteriores en comparación con el procesamiento de 300 kg de AL AR en las mismas condiciones es como se da a continuación:

Producto	De 100 kg de plástico + 200 kg de ALAR	De 300 kg de ALAR
H2	0,14	0,00
Metano+etano	7,34	2,45
Propano	11,03	4,35
Butano	20,89	9,20
Etileno	6,77	0,00
Propileno	15,84	0,00
Butenos	12,16	0,00
1,3-butadieno	0,14	0,00
Dióxido de carbono	1,85	0,00
Monóxido de carbono	0,39	0,00
C5-150 °C	93,16	82,85
H2S	4,46	7,13
NH3	0,18	0,29
150-288 °C	87,11	137,01
288-343 °C	30,58	48,85
+343 °C	4,90	7,86
Acetileno		
Coque	3,06	

- 10 Como puede observarse a partir de este ejemplo, cuando se coprocesa el aceite de pirólisis de plásticos con AL AR en la unidad de hidroprocesamiento, se producen menores rendimientos de H2S y NH3 y mayores rendimientos de etano, propano, butano, nafta de corte C5-150 °C y buenos rendimientos de etileno, propileno y butenos.

Ejemplo 5

- 15 Los rendimientos del proceso global procesando 100 kg de plástico mezclado y 200 kg de AL AR en una combinación de pirólisis e hidrocrqueo en las condiciones mencionadas en los ejemplos 1 y 3 anteriores con conversión adicional de etano, propano y butano formados en el proceso en craqueo a vapor de etano, deshidrogenación de propano y deshidrogenación de butano respectivamente en comparación con el procesamiento de 300 kg de AL AR en las mismas condiciones y adoptando las mismas etapas de revalorización para etano, propano y butano es como se da a continuación:
- 20

Producto	Rendimiento total de 300 kg de suministro de ALAR + plástico, kg	Rendimiento total de 300 kg de ALAR, kg
H2	1,55	0,57
Metano+etano	4,01	1,40
Propano	0,01	0,00
Butano		
Etileno	12,31	2,04
Propileno	25,21	3,71
Butenos	30,90	8,22
1,3-butadieno	0,14	0,00
Dióxido de carbono	1,85	0,00
Monóxido de carbono	0,41	0,00
C5-150 °C	93,29	82,89
H2S	4,46	7,13
NH3	0,18	0,29
150-288 °C	87,11	137,01
288-343 °C	30,58	48,85
+343 °C	4,90	7,86
Acetileno	0,03	0,01
Coque	3,06	

5 Como puede observarse a partir de este ejemplo, cuando se procesa pirólisis de plásticos mezclados y AL AR como se analiza anteriormente y el etano, propano y butanos formados se convierten adicionalmente usando etapas de craqueo a vapor, deshidrogenación de propano y deshidrogenación de butano respectivamente, el proceso global resultante da rendimientos mucho mayores de etileno, propileno, butenos y nafta de corte C-150 °C. Además, los rendimientos de H2S y NH3 se reducen.

Ejemplo 6

10 Una combinación de residuos de aceite crudo AL con aceite de pirólisis de plástico provoca una reducción de la concentración de metales en la corriente de suministro combinada según la siguiente tabla:

	AL AR +340 °C	AL VR +565 °C	Líquido de pirólisis de plástico mezclado	75 % AL AR: 25 % de líquido de pirólisis de plástico mezclado	75 % AL VR: 25 % de líquido de pirólisis de plástico mezclado
Metales, ppm en peso	27,3	253,6	0	20,5	190,2

15 Los autores de la presente invención descubrieron que los residuos plásticos mezclados (MWP) pueden convertirse en productos químicos valiosos en un pirolizador. La parte líquida puede revalorizarse en un hidrocrackeador. El aceite de pirólisis produce mayores cantidades de propano y butanos desde el hidrocrackeador en comparación con AL AR. Por tanto, existe una mayor generación de productos petroquímicos cuando se procesa PPOil con AL AR en hidrocrackeador. Una parte del PPOil hierve desde 220-370 °C y una parte del PPOil hierve por debajo de 220 °C. Las prestaciones de estos cortes en un hidrocrackeador pueden ser aproximados a las prestaciones de nafta de LCO y FCC en un hidrocrackeador. El ejemplo 5 captura este efecto de diferencias de suministro en los rendimientos de hidrocrackeador.

	Rendimiento de % en peso de hidrocrackeo de mezclas de FCC LCO y gasóleo	Rendimiento de % en peso de hidrocrackeo de nafta pesada de FCC	Rendimiento de % en peso de hidrocrackeo de AL AR
C1+C2	4,13	5,62	0,82
C3	5,79	8,98	1,45
C4	15,70	18,25	3,07
C5-150 °C	58,51	67,15	27,62
HN (94-193 °C)		0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	2,38
NH3	0,00	0,00	0,10
150-288	15,87		45,67
288-343			16,28

+343			2,62
------	--	--	------

5 Otra ventaja del presente método es la solubilidad de los asfaltenos incorporados por la mezcla de AL AR con el PPoil. Hay una reducción de los rendimientos de H₂S que pueden mejorar el hidrocrackeo del AL AR ya que están disponibles más sitios del catalizador para el hidrocrackeo del AL AR. También hay menos metales y se reduce NH₃ que son dos buenas cosas para el hidrocrackeo. Desde la perspectiva de la ingeniería, puede aumentarse la vaporización como resultado de la presencia de material de menor punto de ebullición en el suministro, lo que puede ayudar probablemente a una mejor dispersión y humectación del suministro y el catalizador y, por tanto, una mejor utilización del catalizador. Además, los hornos de suministro del reactor pueden afrontar una necesidad de carga térmica aumentada ya que algunos componentes más ligeros pueden vaporizar produciendo una carga de calor latente.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para convertir residuo plástico mezclado (MWP) en productos petroquímicos, que comprende suministrar residuo plástico mezclado (MWP) a un reactor de pirólisis, convertir dicho MWP en una corriente gaseosa y una corriente líquida, y procesar adicionalmente dicha corriente gaseosa en productos petroquímicos, comprendiendo además dicho proceso las etapas de:
- 10 i) suministrar dicha corriente líquida, junto con un suministro de hidrocraqueador, a una unidad de hidrocraqueo, comprendiendo dicho suministro de hidrocraqueador fondos de destilación crudos de destilación atmosférica y/o destilación al vacío;
- 15 ii) convertir dicha corriente líquida, junto con dicho suministro de hidrocraqueador, mediante hidrocraqueo en al menos una corriente gaseosa y una corriente líquida;
- 20 iii) procesar adicionalmente dicha al menos una corriente gaseosa en productos petroquímicos, en el que en la etapa i), dicha corriente líquida de dicho reactor de pirólisis se separa en primer lugar en una corriente líquida que tiene un alto contenido de aromáticos y una corriente líquida que tiene un bajo contenido de aromáticos, en el que dicha corriente líquida que tiene un bajo contenido de aromáticos se envía después a dicha unidad de hidrocraqueo y en el que dicha corriente líquida que tiene un alto contenido de aromáticos evita dicha unidad de hidrocraqueo.
- 25 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además combinar dicha corriente gaseosa originada en dicho reactor de pirólisis con dicha al menos una corriente gaseosa originada en dicha unidad de hidrocraqueo y procesar adicionalmente la corriente gaseosa combinada en productos petroquímicos.
- 30 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-2, en el que dicha reacción de pirólisis se realiza de modo que un 90 % de dicha corriente líquida que proviene de dicho reactor de pirólisis hierve por debajo de 350 °C.
- 35 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha corriente gaseosa de dicho reactor de pirólisis y dicha al menos una corriente gaseosa originada en dicha unidad de hidrocraqueo se procesan adicionalmente en una o más unidades de procesamiento elegidas del grupo de unidad de craqueo a vapor, unidad de deshidrogenación de propano, unidad de deshidrogenación de butano y unidad combinada de deshidrogenación de propano/butano.
- 40 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha corriente gaseosa de dicho reactor de pirólisis y dicha al menos una corriente gaseosa originada en dicha unidad de hidrocraqueo se procesan adicionalmente en la unidad de craqueo a vapor y una o más unidades de procesamiento elegidas del grupo de unidad de deshidrogenación de propano, unidad de deshidrogenación de butano y unidad combinada de deshidrogenación de propano/butano.
- 45 6. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 4-5, que comprende además separar dicha corriente gaseosa de dicho reactor de pirólisis y/o dicha al menos una corriente gaseosa originada en dicha unidad de hidrocraqueo en una fracción ligera, una fracción C2, una fracción C3 y una fracción C4 antes del procesamiento adicional.
- 50 7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 4-6, que comprende además suministrar dicha fracción C2 a dicha unidad de craqueo a vapor, dicha fracción C3 a dicha unidad de deshidrogenación de propano y dicha fracción C4 a dicha unidad de deshidrogenación de butano, respectivamente.
- 55 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-7, que comprende además ausencia de hidrogenación de cualquier corriente líquida que provenga de dicho reactor de pirólisis para liberarla de cloro, antes de realizar la etapa i).
- 60 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-8, que comprende además suministrar residuo plástico mezclado (MWP) a un separador para la eliminación de PVC antes de suministrar el MWP a dicho reactor de pirólisis, en el que la corriente de PVC segregada obtenida de esta manera preferiblemente se somete a deshidrocloración térmica a temperaturas de hasta 450 °C y preferiblemente se suministra a dicho reactor de pirólisis.
- 65 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-9, que comprende además mezclar dicha corriente líquida y dicho suministro de hidrocraqueador en una proporción en peso o volumen tal que produce la mezcla combinada antes de entrar en la unidad de hidrocraqueo o sus calentadores de suministro que tiene un valor S medido según ASTM D7157-12 de más de 1.

