



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 736**

51 Int. Cl.:
C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03396079 .0**

86 Fecha de presentación : **05.09.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1396531**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

54 Título: **Procedimiento para producir un componente hidrocarbonado de origen biológico.**

30 Prioridad: **06.09.2002 FI 20021595**
06.09.2002 US 408301 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **Neste Oil Oyj**
PI 310
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Jakkula, Juha;**
Niemi, Vesa;
Nikkonen, Jouko;
Puroola, Veli-Matti;
Myllyoja, Jukka;
Aalto, Pekka;
Lehtonen, Juha y
Alopaeus, Ville

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 283 736 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un componente hidrocarbonado de origen biológico.

5 Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir un componente hidrocarbonado de origen biológico a partir de materiales de partida biológicos tales como aceites vegetales, grasas animales y materiales similares, siendo este componente particularmente útil en gasóleos.

10 Técnica anterior

Un interés cada vez mayor se centra en el uso de componentes hidrocarbonados de origen biológico en combustibles desde que están disponibles materiales de partida biológicos renovables que pueden sustituir a los fósiles, y se desea el uso de los mismos. Uno de los objetivos es también promover la explotación de residuos que contienen materiales de partida biológicos como canales animales. Se conocen varios procedimientos de la técnica anterior para producir combustibles a partir de materiales de partida de plantas y animales.

El documento FI 100248 describe un procedimiento en dos etapas para producir destilado medio a partir de aceite vegetal mediante hidrogenación de los ácidos grasos o triglicéridos del aceite vegetal para dar n-parafinas y luego mediante la isomerización de dichas n-parafinas para obtener parafinas de cadena ramificada. Fue posible mejorar el rendimiento a baja temperatura del componente hidrocarbonado producido mediante hidrogenación e isomerización según este procedimiento. Se demuestra que el producto es útil en disolventes y como un componente de gasóleo sin ninguna restricción de mezclado.

La conversión de la materia prima de biomasa se conoce del documento US 5.705.722 que describe un procedimiento para producir aditivos adecuados para gasóleos que mejoran el índice de cetano de los mismos, siendo la materia prima de alimentación, por ejemplo, aceite de resina, aceite de árbol de árboles de hoja caduca, grasas animales y mezclas de los mismos. La materia prima de biomasa se somete a tratamiento de hidrogenación poniendo en contacto hidrógeno gaseoso en condiciones de tratamiento de hidrogenación en presencia de un catalizador. La mezcla de producto así obtenida se separa en fracciones, dando un componente hidrocarbonado que llega a ebullición en el intervalo de ebullición de un gasóleo. Debido al mal rendimiento a baja temperatura del mismo, el componente no puede usarse a bajas temperaturas.

El documento GB 1 524 781 presenta un método para producir hidrocarburos a partir de aceite vegetal. En este método, la materia prima de aceite vegetal se piroliza en tres zonas a temperaturas de 300-700°C, en presencia de un catalizador. Los hidrocarburos así obtenidos se separan y purifican.

Los materiales de partida biológicos contienen altas cantidades de oxígeno que se convierte en agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono durante el tratamiento. Normalmente, la cantidad de agua en aceites vegetales varía entre el 7 y el 11% en peso, basándose en la materia prima. Además, tales materiales de partida biológicos contienen con frecuencia nitrógeno, azufre y fósforo que son inhibidores y venenos del catalizador, que reducen inevitablemente la vida útil del catalizador y que necesitan regeneraciones frecuentes de los mismos.

Los materiales de partida biológicos pueden pretratarse con métodos adecuados tales como térmica, química y mecánicamente antes de la etapa de hidroxigenación que rompe la estructura de los mismos, denominándose la etapa en el presente documento, la etapa de HDO. HDO significa la eliminación de oxígeno por medio de hidrógeno, es decir, el oxígeno se elimina mientras se rompe la estructura del material. Los dobles enlaces olefínicos se hidrogenan y se elimina cualquier compuesto de nitrógeno y azufre. La eliminación de azufre se denomina hidrosulfurización (HDS). El pretratamiento y la pureza de los materiales de partida contribuyen a la vida útil del catalizador.

Generalmente en la etapa de HDO/HDS, se mezcla hidrógeno con la materia prima y luego se hace pasar la mezcla a través de un lecho de catalizador tal como un flujo en corriente paralela, o bien como una materia prima de una sola fase o bien de dos fases. Tras la etapa de HDO/HDS, la fracción de producto se separa y se hace pasar a un reactor de isomerización separado. Un reactor de isomerización para material de partida biológico se describe en la bibliografía (FI 100 248) como un reactor en corriente paralela.

La solicitud de patente FI 933982 describe un procedimiento para producir un gasóleo mediante hidrogenación de una alimentación de hidrocarburo, en el que la alimentación se hace pasar como un flujo en corriente paralela con gas hidrógeno a través de una primera zona de hidrogenación, y después el efluente de hidrocarburo se hidrogena adicionalmente en una segunda zona de hidrogenación haciendo pasar gas nitrógeno a la segunda zona de hidrogenación como un flujo a contracorriente con respecto al efluente de hidrocarburo.

Normalmente en la etapa de HDO, se usa un catalizador de NiMo o CoMo, teniendo estos catalizadores cierta resistencia a los venenos de catalizador. Las reacciones en la etapa de HDO son muy exotérmicas y necesitan altas cantidades de hidrógeno. En cuanto a la etapa de isomerización, se usan catalizadores de metal noble, siendo estos catalizadores muy caros y extremadamente sensibles al agua y venenos de catalizador. Además, los componentes biológicos dan lugar con frecuencia a subproductos precipitados que pueden producir, por ejemplo, una disminución

considerable de la presión. Hasta el momento no se ha propuesto en el campo ninguna configuración del procedimiento para combinar la etapa de HDO del material de partida biológico y el proceso de isomerización de la misma para producir componentes diesel de alta calidad, en el que se tengan en consideración las propiedades del material de partida biológico para dicha configuración.

Tal como puede observarse partiendo de las enseñanzas anteriores, existe una necesidad obvia de un procedimiento mejorado y simplificado para producir un componente hidrocarbonado a partir de materiales de partida biológicos, eliminándose los problemas asociados a las soluciones de la técnica anterior o al menos reduciéndose sustancialmente mediante dicho procedimiento.

Descripción general de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir un componente hidrocarbonado a partir de materiales de partida biológicos.

Un objeto de la invención es también proporcionar un procedimiento para producir un componente hidrocarbonado a partir de materiales de partida biológicos, siendo dicho componente adecuado como gasóleo o un componente del mismo.

El procedimiento de la invención comprende al menos dos etapas, de las que la primera es una etapa de HDO y la segunda es una etapa de isomerización que utiliza el principio de contracorriente, sirviendo un material de partida biológico como materia prima.

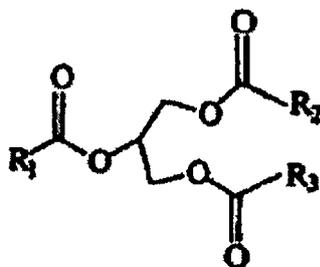
Los rasgos característicos del procedimiento de la invención para producir un componente hidrocarbonado a partir de materiales de partida biológicos se describen en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente se encontró que los problemas de los procedimientos de la técnica anterior pueden evitarse o al menos reducirse sustancialmente mediante el procedimiento de la invención que tiene al menos dos etapas. En el procedimiento de la invención, el principio de flujo a contracorriente se utiliza en relación a un nuevo tipo de material de materia prima. En la primera etapa del procedimiento, es decir en la etapa de hidrodesoxigenación, denominada a continuación en el presente documento la etapa de HDO, se descompone la estructura del componente biológico, se eliminan compuestos de oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre, e hidrocarburos ligeros como gas, y se hidrogenan los enlaces olefínicos. En la segunda etapa del procedimiento, es decir en la etapa denominada de isomerización, se lleva a cabo la isomerización para ramificar la cadena hidrocarbonada y mejorar el rendimiento de la parafina a bajas temperaturas.

Como materia prima, se usa un material de partida biológico que contiene ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso que se originan de plantas, animales o pescado, seleccionándose dicho biomaterial del grupo que consiste en grasas/aceites vegetales, grasas animales, aceites de pescado y mezclas de los mismos. Ejemplos de biomateriales adecuados son grasas derivadas de madera y otras grasas derivadas de plantas y aceites tales como aceite de nabina, aceite de colza, aceite de canola, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, así como grasas contenidas en plantas generadas por medio de manipulación genética, grasas derivadas de animales tales como manteca, sebo, aceite de hígado de bacalao sin refinar, y grasas contenidas en la leche, así como grasas recicladas de la industria alimentaria y mezclas de los anteriores.

La unidad estructural básica de una grasa animal o vegetal útil como materia prima es un triglicérido, que es un triéster de glicerol con tres moléculas de ácido graso, que tiene la estructura presentada en la siguiente fórmula I:



en la que R_1 , R_2 y R_3 son cadenas hidrocarbonadas, y R_1 , R_2 , y R_3 pueden ser grupos alquilo C_6 - C_{24} saturados o insaturados. La composición de ácido graso puede variar considerablemente en materias primas de alimentación de origen diferente.

ES 2 283 736 T3

Las mezclas de un material de partida biológico e hidrocarburo pueden servir también como alimentación, y además, el componente hidrocarbonado obtenido como producto puede, si se desea, recircularse de nuevo a la alimentación para controlar el carácter exotérmico de las reacciones.

5 En la primera etapa, es decir, la etapa de HDO del procedimiento de la invención, se hacen pasar gas hidrógeno y el componente biológico que se va a hidrogenar a un sistema de lecho de catalizador de HDO como flujos o bien a contracorriente o bien en corriente paralela, comprendiendo dicho sistema de lecho de catalizador uno o más lecho(s) de catalizador, preferiblemente 1-3 lechos de catalizador. La etapa de HDO se realiza normalmente en corriente paralela. En el caso de un sistema de lecho de catalizador de HDO que comprende dos o más lechos de catalizador, uno
10 o más de los lechos puede hacerse funcionar usando el principio de flujo a contracorriente. En la etapa de HDO, la presión varía entre 50 y 100 bar, y la temperatura varía en el intervalo de 300-400°C. En la etapa de HDO, pueden usarse catalizadores de hidrogenación conocidos que contienen metales del grupo VIII y/o VIB del sistema periódico. Preferiblemente, los catalizadores de hidrogenación son catalizadores de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportados, siendo el soporte alúmina y/o sílice, tal como se describe por ejemplo en el documento FI 100248. Normalmente, se usan
15 catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.

Antes de la etapa de HDO, el material de partida biológico se trata mediante hidrogenación previa en condiciones más suaves evitando así reacciones secundarias de los dobles enlaces. Tal hidrogenación previa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación previa a una temperatura de entre 150 y 250°C y a una presión de
20 hidrógeno de entre 10 y 100 bar. El catalizador puede contener metales del grupo VIII y/o VIB del sistema periódico. Preferiblemente, el catalizador de hidrogenación previa es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte alúmina y/o sílice.

Normalmente, tal hidrogenación previa se lleva a cabo en corriente paralela. Cuando casi se completa la hidrogenación previa, entonces se obtiene un triglicérido saturado, blanco, sólido a temperatura ambiente y que tiene un índice de yodo inferior a 2.

Se enfría una corriente gaseosa de la etapa de HDO que contiene hidrógeno y luego se eliminan de la misma monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de nitrógeno, fósforo y azufre, hidrocarburos ligeros gaseosos
30 y otras impurezas. Tras comprimir se devuelve el hidrógeno purificado o hidrógeno recirculado de nuevo al primer lecho de catalizador y/o entre los lechos de catalizador para compensar la corriente de gas retirada. El agua se elimina del líquido condensado. El líquido se hace pasar al primer lecho de catalizador o entre los lechos de catalizador.

En la etapa de HDO, puede retirarse opcionalmente una corriente líquida de entre y/o tras los lechos de catalizador.
35 La corriente líquida se enfría y el agua se elimina de la misma, y luego se devuelve de nuevo a los lechos de catalizador.

Opcionalmente, puede añadirse un producto de la etapa de isomerización u otro hidrocarburo adecuado a la alimentación de la etapa de HDO.

40 Tras la etapa de HDO, el producto se somete a una etapa de isomerización. Es importante para el procedimiento que se eliminen las impurezas tan completamente como sea posible antes de que se pongan en contacto los hidrocarburos con el catalizador de isomerización. La etapa de isomerización comprende una etapa de separación opcional, en la que el producto de reacción de la etapa de HDO puede purificarse mediante separación con vapor de agua o un gas adecuado tal como hidrocarburo ligero, nitrógeno o hidrógeno. La etapa de separación opcional se lleva a cabo a
45 contracorriente en una unidad aguas arriba del catalizador de isomerización, en la que el gas y el líquido se ponen en contacto entre sí, o antes del propio reactor de isomerización en una unidad de separación separada utilizando principio de contracorriente.

Tras la etapa de separación se hacen pasar el gas hidrógeno y el componente biológico hidrogenado, y opcionalmente una mezcla de n-parafina, a una unidad de isomerización reactiva que comprende uno o varios lecho(s) de
50 catalizador. Los lechos de catalizador de la etapa de isomerización funcionan a contracorriente.

Para el procedimiento es esencial que se aplique el principio de flujo a contracorriente en la etapa de isomerización.

55 La etapa de isomerización y la etapa de HDO pueden llevarse a cabo en el mismo recipiente a presión o en recipientes a presión separados. La hidrogenación previa puede llevarse a cabo en un recipiente a presión separado o en el mismo recipiente a presión que las etapas de HDO e isomerización.

En la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 20-100 bar, siendo la temperatura de entre 300 y
60 400°C.

En la etapa de isomerización, pueden usarse los catalizadores de isomerización conocidos como tales, tal como se describe por ejemplo en el documento FI 100248. Los catalizadores de isomerización adecuados contienen un tamiz molecular y/o un metal del grupo VIII y/o un vehículo. Preferiblemente, el catalizador de isomerización contiene
65 SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt, Pd o Ni y Al₂O₃ o SiO₂. Catalizadores de isomerización típicos son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ y Pt/SAPO-11/SiO₂.

ES 2 283 736 T3

Como producto, se obtiene un componente hidrocarbonado de origen biológico de alta calidad, útil como un gasóleo o un componente del mismo, siendo excelentes la densidad, el índice de cetano y el rendimiento a baja temperatura de dicho componente hidrocarbonado.

5 La invención se ilustra ahora por medio de las figuras 1-5.

Figuras

10 La figura 1 muestra esquemáticamente el funcionamiento del procedimiento de la invención, en el que la etapa de HDO se lleva a cabo en corriente paralela y la etapa de isomerización a contracorriente.

15 La figura 2 muestra esquemáticamente otra realización de la presente invención, en la que se muestra el primer lecho de catalizador de la etapa de HDO como corriente paralela y el segundo como contracorriente; la etapa de isomerización se muestra como contracorriente.

La figura 3 muestra esquemáticamente una tercera realización de la presente invención que ilustra la etapa de HDO como corriente paralela y la isomerización como contracorriente. Según la realización, tras la etapa de HDO, se retira una corriente líquida y luego se purifica y se devuelve de nuevo a la etapa de isomerización.

20 La figura 4 muestra esquemáticamente una cuarta realización de la presente invención, que comprende la hidrogenación previa antes de la etapa de HDO.

25 La figura 1 muestra una realización de la presente invención, que ilustra esquemáticamente el funcionamiento del procedimiento. En la figura, la etapa de HDO se lleva a cabo en corriente paralela y la etapa de isomerización se lleva a cabo a contracorriente. Tanto la etapa de HDO como la etapa de isomerización pueden llevarse a cabo en el mismo recipiente a presión o en recipientes a presión separados.

30 El material 10 de partida biológico se hace pasar a un primer lecho 20 de catalizador de HDO al que también se hace pasar hidrocarburo condensado como una corriente 41 recirculada que tiene agua eliminada del mismo. El hidrógeno 40 recirculado se mezcla con la alimentación 10 y la corriente 41 recirculada.

35 Se retira una corriente 42 de gas tanto tras el último lecho 21 catalizador de HDO como entre los lechos 20 y 21 catalizadores, y se hace pasar adicionalmente a una unidad 43 de procedimiento, en la que se enfrían dichas corrientes de gas retiradas y se condensan parcialmente, se separa el agua y se comprime el gas hidrógeno purificado para dar hidrógeno 40 recirculado. Los hidrocarburos ligeros, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo y otras impurezas se eliminan como corriente 44. Los hidrocarburos condensados se devuelven como corrientes 41 (corrientes recirculadas) de enfriamiento a los lechos de catalizador adecuados. El hidrógeno 40 recirculado se divide entre lechos de catalizador separados.

40 El producto de la etapa de HDO se hace pasar a un lecho 30 de catalizador de isomerización en el que el hidrógeno nuevo se hace pasar a contracorriente como una corriente 50, llevándose a cabo el enfriamiento por medio de la corriente 41. Tras la isomerización, se hacen pasar los productos como una corriente 60 a la separación 70 de producto, en la que se separan los componentes ligeros como una corriente 80, los componentes pesados como una corriente 81 y el producto de componente hidrocarbonado/biodiesel como una corriente 82.

45 La presentación de la figura 1 también es válida para soluciones en las que el material de partida biológico se mezcla con hidrocarburo. En la solución mostrada, el sistema de lecho de catalizador de la etapa de HDO puede comprender uno o más lechos. En este caso, pueden eliminarse las corrientes retiradas de entre y recirculadas de nuevo a los lechos de catalizador, o pueden proporcionarse tales corrientes antes de o tras cada lecho de catalizador. En la unidad 43 de procedimiento, pueden eliminarse ácidos inorgánico u orgánicos perjudiciales del hidrocarburo condensado seguido por la recirculación de la corriente de hidrocarburo de nuevo al procedimiento. La etapa de isomerización puede comprender también uno o varios lechos de catalizador.

50 La figura 2 muestra otra realización de la invención, que ilustra esquemáticamente el funcionamiento del procedimiento. En la figura, se presenta que el primer lecho 20 catalizador de la etapa de HDO funciona en corriente paralela. Tras el lecho de catalizador en corriente paralela, se muestra un lecho 21 de catalizador a contracorriente. Se muestra que la etapa 30 de isomerización funciona a contracorriente.

55 El material 10 de partida biológico se hace pasar al primer lecho 20 de catalizador de HDO. El hidrocarburo condensado se hace pasar también al primer lecho de catalizador como una corriente 41 que tiene agua eliminada del mismo. La purificación y el enfriamiento de las corrientes retiradas se llevan a cabo en una unidad 43, y luego se devuelven las corrientes al procedimiento tal como en la figura 1.

60 El hidrógeno 40 recirculado se mezcla con la alimentación 10 y con la corriente 41 recirculada. En esta realización, la alimentación se mezcla también con un producto 83 de isomerización para diluir la alimentación a la etapa de HDO. Las impurezas disueltas en el producto de HDO se eliminan del mismo mediante el lecho 21 de HDO a contracorriente, purificando así la alimentación a la etapa de isomerización.

ES 2 283 736 T3

Se retira una corriente 42 de gas aguas arriba del lecho 21 de catalizador de HDO a contracorriente y se hace pasar a la unidad 43 de procedimiento, en la que las corrientes de gas retiradas se enfrían y se condensan y se purifican tal como se describe en la figura 1.

5 El producto de la etapa de HDO se hace pasar al lecho de catalizador de isomerización, en el que la isomerización se lleva a cabo tal como se describe en la figura 1.

10 La presentación de la figura 2 también es válida para soluciones que comprenden uno o más lecho(s) de catalizador para la etapa de HDO. En este caso, pueden eliminarse las corrientes retiradas de entre los lechos de catalizador y las corrientes recirculadas, o tales corrientes pueden proporcionarse antes o tras cada lecho de catalizador. En la unidad 43 de procedimiento, pueden eliminarse también ácidos inorgánicos u orgánicos perjudiciales del hidrocarburo condensado seguido por la recirculación de la corriente de hidrocarburo de nuevo al procedimiento. La etapa de isomerización puede comprender también uno o varios lechos de catalizador.

15 La figura 3 muestra todavía otra realización de la invención. En la figura, se presenta que la etapa de HDO funciona en corriente paralela y la isomerización a contracorriente. En esta realización, se retira una corriente líquida aguas abajo de la etapa de HDO, seguido de la purificación de dicha corriente y la recirculación la misma de nuevo a la etapa de isomerización.

20 Esta realización corresponde a la de la figura 1, excepto en que se retira una corriente 91 líquida aguas abajo del lecho 21 catalizador de HDO, pasándose la corriente 91 a una etapa 90 de purificación y entonces, tras la purificación y el enfriamiento, se recircula de nuevo al lecho 30 de catalizador de la etapa de isomerización como una corriente 92. En la unidad 90 de purificación, se enfría la corriente líquida. Los hidrocarburos ligeros, hidrógeno, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo y otras impurezas se eliminan como una corriente 93. Los hidrocarburos se devuelven como corrientes 92 de enfriamiento a los lechos de catalizador de la etapa de isomerización.

30 La presentación de la figura 3 también es válida para soluciones que comprenden uno o más lecho(s) de catalizador para la etapa de HDO. En este caso, pueden eliminarse las corrientes retiradas entre los lechos de catalizador y las corrientes recirculadas, o tales corrientes pueden proporcionarse antes o tras cada lecho de catalizador. La solución incluye también los casos en los que puede retirarse una corriente líquida de diversos sitios de la etapa de HDO y devolverse entre otros lechos de catalizador. El hidrógeno y otros componentes gaseosos separados en la etapa 90 de purificación pueden hacerse pasar opcionalmente a la etapa 43 para purificación. En las etapas 43 y 90 de procedimiento, pueden eliminarse también ácidos inorgánicos u orgánicos perjudiciales del hidrocarburo antes de devolver dicha corriente de hidrocarburo al procedimiento.

40 La figura 4 muestra una realización de la invención que ilustra una hidrogenación en corriente paralela previa que precede a la etapa de HDO, llevándose a cabo la etapa de HDO en corriente paralela y la etapa de isomerización a contracorriente.

45 El material 10 de partida biológico mezclado con hidrógeno nuevo como una corriente 50 se hace pasar a un reactor 15 de hidrogenación previa, y después, se hace pasar el producto hidrogenado previamente como una corriente 16 desde el reactor 15 hasta un primer lecho 20 catalizador de HDO, recibiendo también como una corriente 41 recirculada, hidrocarburo condensado que tiene agua eliminada del mismo. El hidrógeno 40 recirculado se mezcla con la alimentación 10 de material de partida biológico y la corriente 41 recirculada. En lugar de hidrógeno nuevo, el material 10 de partida biológico puede mezclarse también con hidrógeno 40 recirculado antes de la hidrogenación previa. Normalmente, el reactor 15 de hidrogenación previa es un reactor de lecho fijo en corriente paralela.

50 Aguas abajo del último lecho 21 catalizador de HDO y entre los lechos 20 y 21 de catalizador, se retira una corriente 42 de gas y se hace pasar a la etapa 43 de procedimiento, en la que se enfrían dichas corrientes de gas retiradas y se condensan parcialmente, se separa el agua y se comprime el gas hidrógeno purificado para dar hidrógeno 40 recirculado. Los hidrocarburos ligeros, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo y otras impurezas se eliminan como una corriente 44. Los hidrocarburos condensados se devuelven como corrientes 41 de enfriamiento (corrientes recirculadas) a lechos de catalizador adecuados. El hidrógeno 40 recirculado se divide entre diversos lechos de catalizador.

60 El producto de la etapa de HDO se hace pasar al lecho 30 catalizador de la etapa de isomerización recibiendo también hidrógeno nuevo a contracorriente como una corriente 50, llevándose a cabo el enfriamiento por medio de la corriente 41. Tras la isomerización, los productos se hacen pasar como una corriente 60 a la separación 70 de producto, en la que los componentes ligeros se separan como una corriente 80, los componentes pesados como una corriente 81 y el producto de componente hidrocarbonado/biodiesel como una corriente 82.

65 La figura 4 presenta una realización que tiene la hidrogenación previa conectada con la realización de la figura 1. La hidrogenación previa también puede estar conectada con las realizaciones de las figuras 2 y 3 y con las variaciones de las realizaciones anteriores. El reactor de hidrogenación también puede fluidizarse, tener un lecho movilizad, ser un reactor de recipiente mixto de tipo CSTR, o un reactor a contracorriente de lecho fijo.

Sin embargo, debería apreciarse que la invención no se limita a las realizaciones descritas anteriormente o combinaciones de las mismas. También hay otros modos distintos a los descritos particularmente para llevar a cabo la invención sin desviarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5 En el procedimiento de la invención, el funcionamiento a contracorriente puede utilizarse para tratar un tipo no-
vedoso de material de partida. El funcionamiento en corriente paralela usado normalmente en la etapa de HDO da
como resultado una baja presión parcial de hidrógeno, una gran corriente de gas y envenenamiento del catalizador en
el extremo aguas abajo del lecho de catalizador. En la etapa de HDO, el envenenamiento del catalizador se acelera
10 mediante agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Además, los compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo
que se hicieron reaccionar en la etapa de HDO llegan a ser parte de la fase gaseosa. Los venenos de catalizador pueden
eliminarse utilizando el funcionamiento a contracorriente en la etapa de isomerización y/o de HDO. La vida útil de
los catalizadores puede prolongarse tanto en la etapa de HDO como en la etapa de isomerización eliminando los sub-
productos producidos a partir de las corrientes retiradas y de las corrientes que van a recircularse. El funcionamiento
15 a contracorriente puede llevarse a cabo en una capa empaquetada con un catalizador, en una capa cargada con una
empaquetamiento inerte o simplemente poniendo en contacto el gas de las últimas etapas de procedimiento con la
corriente líquida de una o más de las etapas de procedimiento precedentes.

También se evapora una gran parte del producto tratado mediante HDO en las condiciones de la etapa de HDO.
En algunos casos la cantidad de líquido vaporizado es tan grande que la temperatura del reactor puede controlarse
20 mediante corrientes retiradas y recirculadas, o alternativamente, el control de la temperatura puede lograrse extrayendo
líquido del procedimiento, enfriándolo y devolviéndolo al procedimiento. El agua se separa del líquido condensado,
arrastrándose con ella las impurezas solubles en agua. El hidrocarburo condensado puede purificarse con métodos
convencionales antes de recircularse de nuevo al procedimiento. Un ejemplo es la neutralización de ácidos nocivos
condensados de las corrientes de hidrocarburo y lavando con agua antes de recircularse.

25 Con la etapa de hidrogenación previa, pueden reducirse las reacciones secundarias de los dobles enlaces tales
como polimerización, formación de anillos y aromatización, haciendo tales reacciones secundarias que el catalizador
se convierta en coque, y acortando así el periodo de funcionamiento. El rendimiento del producto (diesel) final se
mejora también considerablemente mediante la hidrogenación previa.

30 En la etapa de isomerización, el gas y líquido se mueven en primer lugar como flujos a contracorriente hasta una
unidad de separación opcional. El funcionamiento a contracorriente también puede aplicarse a uno o varios lechos de
catalizador. De este modo, puede protegerse de manera eficaz el catalizador de metal noble aprovechable. El hidrógeno
nuevo de la etapa de isomerización puede hacerse pasar directamente al reactor HDO sin compresión. La presión de
35 isomerización también puede ser inferior a la de la etapa de HDO. En la isomerización, se consumen bajas cantidades
de hidrógeno, lo que significa que no se requiere necesariamente recircular nada de hidrógeno en la isomerización.
Son posibles ahorros significativos en los costes de inversión ubicando las etapas de HDO e isomerización en el mismo
alojamiento.

40 Las ventajas del procedimiento simplificado de la invención incluyen también la protección del catalizador de
isomerización, evitando así que éste se desactive. Debido al principio de funcionamiento a contracorriente, también se
reduce el contenido en agua en la fase líquida. El agua se elimina antes de poner en contacto el hidrocarburo con el
catalizador de isomerización. Esto también reduce la desactivación del catalizador de isomerización.

45 Además, es sorprendente que sea posible el uso de una materia prima biológica en el procedimiento, materia prima
que puede originarse a partir de diferentes fuentes, y la composición de la alimentación puede variar considerablemente
sin afectar a la calidad del producto final.

50 El rendimiento a baja temperatura del producto producido con el procedimiento de la invención es considerable-
mente mejor que el de productos obtenidos usando procedimientos de la técnica anterior. El punto de turbidez del
producto puede ser incluso inferior a -30°C , y en consecuencia, es también muy apto para usarse en condiciones de
frío requeridas.

55 La invención se ilustra ahora con el siguiente ejemplo sin pretender, sin embargo, limitar el alcance de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

60 *Hidrogenación previa según la invención de aceite de nabina refinado con álcali*

Se llevaron a cabo hidrogenaciones previas en un autoclave a la temperatura de $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$ y a la presión de 30-
35 bar. El aceite de nabina sirvió como materia prima. La tabla 1 muestra algunas propiedades de la alimentación de
aceite de nabina y el producto hidrogenado previamente. Tal como puede observarse a partir de las propiedades del
65 producto hidrogenado previamente, la composición de triglicérido permanece casi sin cambios (CPG = cromatografía
de permeación en gel) y los dobles enlaces de las cadenas de ácido graso están casi completamente saturadas (índice
de yodo).

ES 2 283 736 T3

TABLA 1

Propiedades del producto hidrogenado previamente			
Análisis	Alimentación de aceite de nabina	Producto hidrogenado previamente / 150°C	Producto hidrogenado previamente / 250°C
Análisis de CPG			
- oligómeros, %	0	0	0,2
- triglicéridos, %	97	95,9	94,9
- diglicéridos, %	2,3	3,1	3,5
- monoglicéridos, %	0	0	0
- ácidos grasos o hidrocarburos, %	0,7	0,9	1,3
Índice de yodo	112	1	2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un componente hidrocarbonado de origen biológico, **caracterizado** porque el procedimiento comprende al menos dos etapas, siendo la primera una etapa de hidrogenación y siendo la segunda una etapa de isomerización que comprende una etapa de separación opcional, y en la etapa de hidrogenación se hace pasar gas hidrógeno y material de partida biológico como flujos en corriente paralela o a contracorriente a un lecho de catalizador de hidrogenación, variando la temperatura de la etapa de hidrogenación entre 300 y 400°C y variando la presión entre 50 y 100 bar, y tras la etapa de hidrogenación el producto se somete a la etapa de isomerización, en la que la etapa de isomerización se realiza usando el principio de contracorriente, variando la temperatura de la etapa de isomerización en el intervalo de 300 - 400°C y la presión de 20 - 100 bar y seleccionándose el material de partida biológico de grasas/aceites vegetales, grasas animales, aceites de pescado y mezclas de los mismos, que contienen ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso, sirve como materia prima, y el material de partida biológico se somete a hidrogenación previa antes de la etapa de hidrogenación y la hidrogenación previa se lleva a cabo a una presión de 10-100 bar y a una temperatura de 150-250°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usan como materia prima grasas y aceites derivados de plantas o derivados de madera, grasas contenidas en plantas generadas por medio de manipulación genética, grasas derivadas de animales, grasas recicladas de la industria alimentaria o mezclas de los anteriores.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se usan como materia prima aceite de nabina, aceite de colza, aceite de canola, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuate, aceite de ricino, aceite de coco, manteca, sebo, aceite de hígado de bacalao sin refinar o grasas contenidas en la leche.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque se usa como materia prima una mezcla de un material de partida biológico y un hidrocarburo/hidrocarburos.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque el sistema de lecho de catalizador de hidrogenación comprende uno o más lechos de catalizador.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el sistema de lecho de catalizador de hidrogenación comprende dos o más lechos de catalizador, de los que uno o más se hacen funcionar usando el principio de flujo a contracorriente.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque se enfría una corriente gaseosa de la etapa de hidrogenación, se eliminan monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de nitrógeno, fósforo y azufre, hidrocarburos ligeros gaseosos y otras impurezas, y luego el hidrógeno así purificado se recircula de nuevo a la etapa de hidrogenación o de isomerización.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se elimina agua de los hidrocarburos condensados mediante enfriamiento antes de recircularlos de nuevo a la etapa de hidrogenación.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque se retira una corriente líquida del procedimiento aguas abajo de uno o varios lecho(s) de catalizador de la etapa de hidrogenación, corriente líquida que se enfría entonces y se eliminan el agua e impurezas solubles en agua y luego se recircula de nuevo la corriente líquida purificada a la etapa de hidrogenación o de isomerización.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado** porque tras la etapa de hidrogenación, el producto, gas hidrógeno y opcionalmente una mezcla hidrocarbonada se hacen pasar como flujos a contracorriente a la etapa de isomerización.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque en la etapa de isomerización la presión es superior que en la etapa de hidrogenación.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizado** porque las etapas de hidrogenación y de isomerización se llevan a cabo en el mismo recipiente a presión o recipientes a presión separados.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, **caracterizado** porque la hidrogenación previa se lleva a cabo en el mismo recipiente a presión que las etapas de hidrogenación y de isomerización, o en un recipiente a presión separado.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, **caracterizado** porque la hidrogenación previa y/o hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, conteniendo dicho catalizador de hidrogenación un metal del grupo VIII y/o VIB del sistema periódico.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el catalizador de hidrogenación es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte alúmina y/o sílice.

ES 2 283 736 T3

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, **caracterizado** porque en la etapa de isomerización se usa un catalizador de isomerización, y el catalizador de isomerización contiene un tamiz molecular.

5 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se ha añadido un metal del grupo VIII de elementos al catalizador de isomerización.

18. Procedimiento según la reivindicación 16 o 17, **caracterizado** porque el catalizador de isomerización contiene Al_2O_3 o SiO_2 .

10 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16-18, **caracterizado** porque el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt o Pd o Ni y Al_2O_3 o SiO_2 .

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

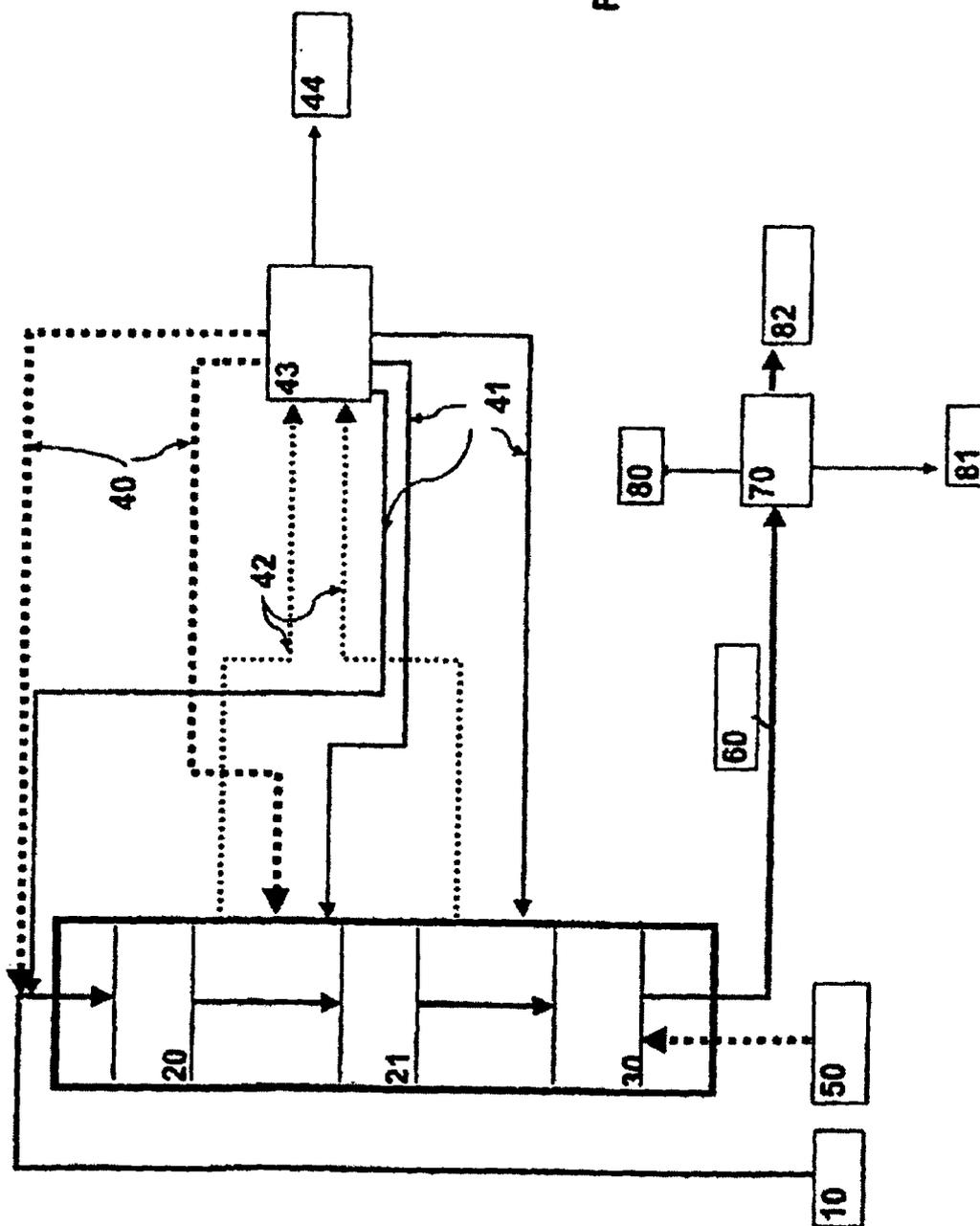
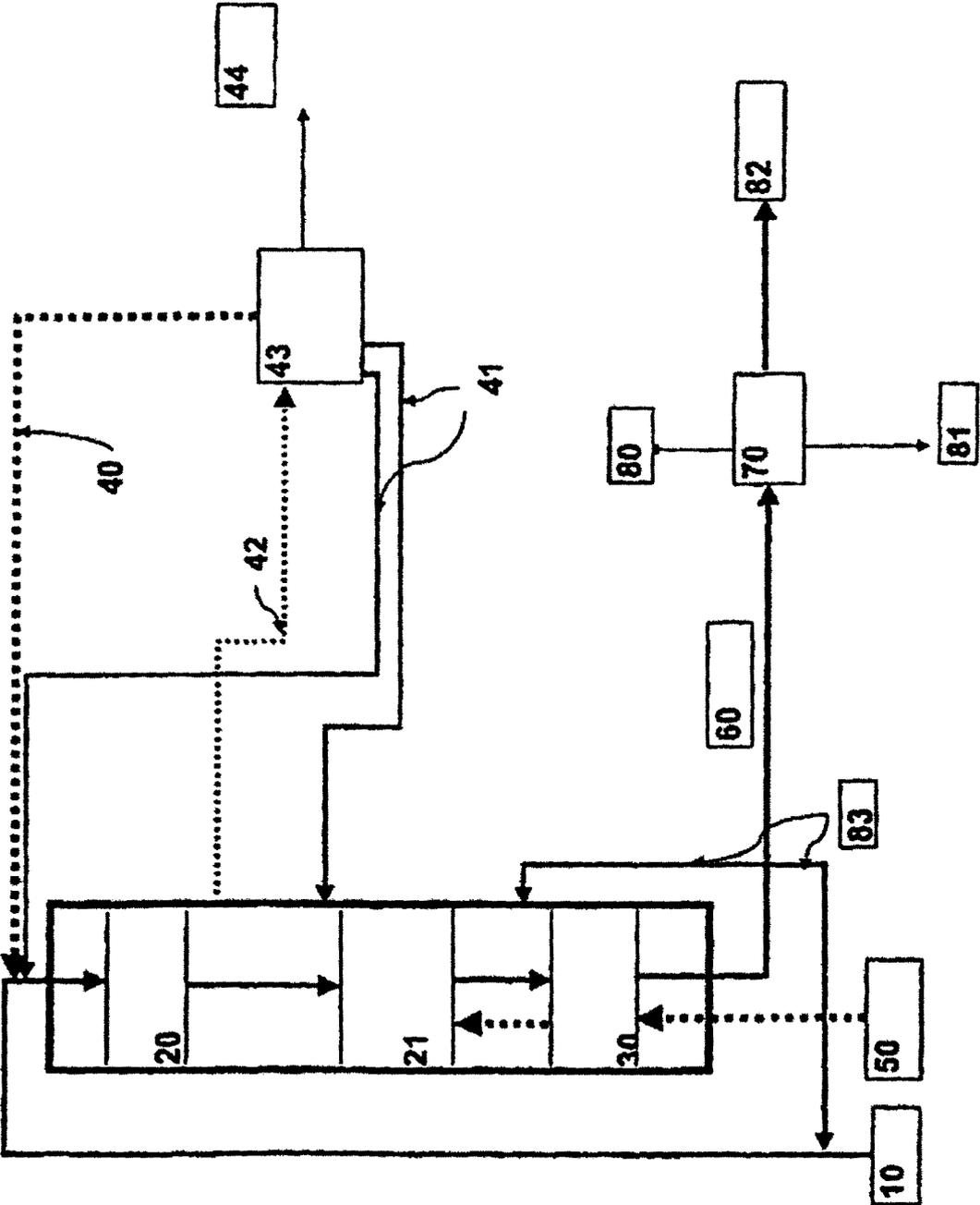


Fig. 1

FIG. 2



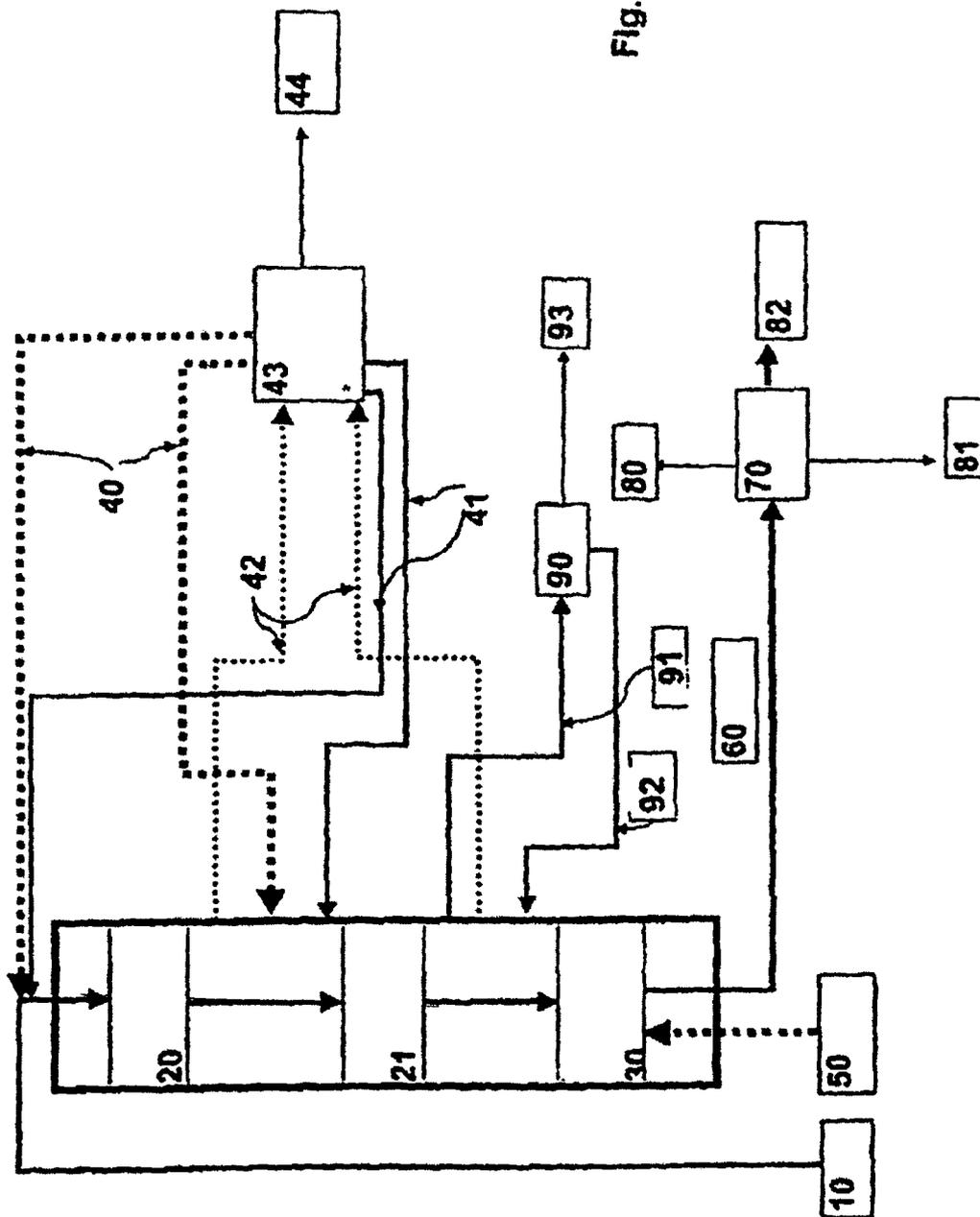


Fig. 3

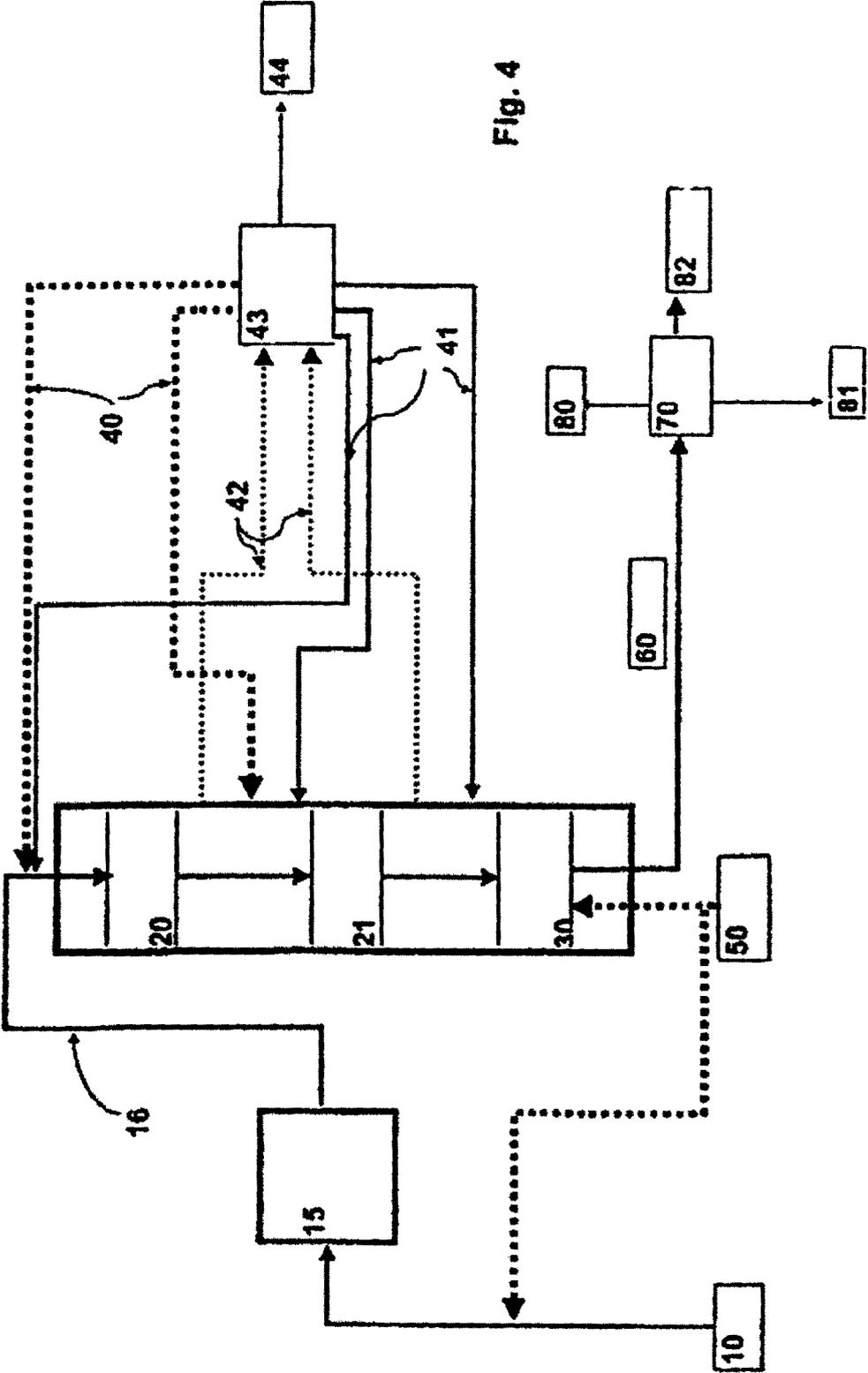


Fig. 4