

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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2003 E 03396079 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **30.11.2016 EP 1396531**

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

30 Prioridad:

06.09.2002 FI 20021595
06.09.2002 US 408301 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
09.06.2017

73 Titular/es:

NESTE OIL OYJ (100.0%)
PL 310
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

JAKKULA, JUHA;
NIEMI, VESA;
NIKKONEN, JOUKO;
PUROLA, VELI-MATTI;
MYLLYOJA, JUKKA;
AALTO, PEKKA;
LEHTONEN, JUHA y
ALOPAEUS, VILLE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 283 736 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un componente de hidrocarburo de origen biológico

Campo técnico

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir un componente de hidrocarburo 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.

Técnica anterior

10 Un interés cada vez mayor se centra en el uso de componentes de hidrocarburos de origen biológico en combustibles ya que los materiales biológicos renovables que pueden reemplazar a los fósiles están disponibles y el uso de los mismos es deseable. Uno de los objetivos es también promover la explotación de residuos que contienen materias primas biológicas como cadáveres de animales. Se conocen varios procedimientos de la técnica anterior para producir combustibles a partir de materiales de partida que proceden de plantas y animales.

15 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 después mediante isomerización de dichas n-parafinas para obtener parafinas de cadena ramificada. Fue posible mejorar el rendimiento a baja temperatura del componente de hidrocarburo 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.

20 Se conoce la conversión de la carga de alimentación de biomasa 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 carga de alimentación, por ejemplo, aceite de resina, aceite de árbol de árboles de hoja caduca, grasas animales y mezclas de los mismos. La carga de alimentación de biomasa se somete a tratamiento de hidrogenación mediante contacto con 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 de hidrocarburo que
25 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 carga de alimentación de aceite vegetal se piroliza en tres zonas a temperaturas de entre 300 y 700 °C, en presencia de un catalizador. Los hidrocarburos así obtenidos se separan y purifican.

30 Las materias primas biológicas 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 carga de alimentación. Además, dichas materias primas biológicas contienen a menudo 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.

35 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 como etapa de HDO. HDO significa la retirada de oxígeno por medio de hidrógeno, es decir, el oxígeno se retira mientras se rompe la estructura del material. Los dobles enlaces olefínicos se hidrogenan y se retira cualquier compuesto de azufre y nitrógeno. La retirada de azufre se denomina
40 hidrodesulfurización (HDS). El pretratamiento y la pureza de las materias primas contribuyen a la vida útil del catalizador.

45 Generalmente, en la etapa de HDO/HDS, se mezcla hidrógeno con la carga de alimentación y luego se hace pasar la mezcla a través de un lecho de catalizador como un flujo en corriente paralela, bien como una carga de alimentación de una sola fase o 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.

50 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 hidrógeno 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 altamente exotérmicas y necesitan cantidades altas 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 a los venenos de catalizador. Además, los componentes biológicos dan lugar a menudo a subproductos precipitados que pueden causar, por ejemplo, un descenso 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 diésel de alta calidad, en el que se tengan en consideración las propiedades de la materia prima biológica para dicha configuración.

10 Como puede observarse partiendo de las enseñanzas anteriores, existe una necesidad obvia de un procedimiento mejorado y simplificado para producir un componente de hidrocarburo a partir de materias primas biológicas, eliminándose los problemas asociados a las soluciones de la técnica anterior o al menos reduciéndose sustancialmente mediante dicho procedimiento.

Descripción general de la invención

15 Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para producir un componente de hidrocarburo a partir de materias primas biológicas.

Un objetivo de la invención es también proporcionar un procedimiento para producir un componente de hidrocarburo a partir de materias primas biológicas, siendo dicho componente adecuado como gasóleo o componente del mismo.

20 El procedimiento de la invención comprende al menos dos etapas, de las que la primera es una etapa de HDO, en la que el gas hidrógeno y la materia prima biológica que se van a hidrogenar se hacen pasar como flujos en corriente paralela o a contra a un sistema de lecho de catalizador de hidrodeshidrogenación que comprende dos o más lechos de catalizador, de los que uno o más se hace funcionar usando el principio de flujo a contracorriente, y la segunda es una etapa de isomerización que utiliza el principio de contracorriente, sirviendo una materia prima biológica como carga de alimentación.

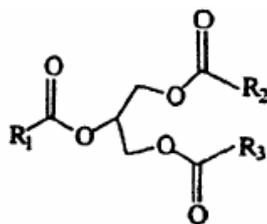
25 Los rasgos característicos del procedimiento de la invención para producir un componente de hidrocarburo a partir de materias primas biológicas se describen en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

30 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 carga de alimentación. En la primera etapa del procedimiento, es decir, en la etapa de hidrodeshidrogenación, denominada de aquí en adelante en el presente documento como etapa de HDO, se descompone la estructura del componente biológico, se retiran 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 denominada etapa de isomerización, se lleva a cabo la isomerización para ramificar la cadena de hidrocarburo y mejorar el rendimiento de la parafina a bajas temperaturas.

35 Como carga de alimentación, se usa una materia prima biológica que contiene ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso que se originan de plantas, animales o peces, seleccionándose dicho biomaterial del grupo que consiste en aceites/grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado y mezclas de los mismos. Los 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.

45 La unidad estructural básica de una grasa animal o vegetal útil como carga de alimentación 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 R₁, R₂ y R₃ son cadenas de hidrocarburo, y R₁, R₂, y R₃ pueden ser grupos alquilo C₆-C₂₄ saturados o insaturados. La composición de ácido graso puede variar considerablemente en cargas de alimentación de origen diferente.

- 5 Las mezclas de una materia prima biológica e hidrocarburo pueden servir también como alimentación y, además, el componente de hidrocarburo obtenido como producto puede, si se desea, reciclarse de nuevo a la alimentación para controlar el carácter exotérmico de las reacciones.

10 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, que comprende dos o más lechos de catalizador, haciendo funcionar uno o más de los lechos usando el principio de flujo a contracorriente. En la etapa de HDO, la presión varía entre 5 y 10 MPa (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. Preferentemente, 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 catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.

15 Antes de la etapa de HDO, la materia prima biológica se trata mediante hidrogenación previa en condiciones más suaves evitando así reacciones secundarias de los dobles enlaces. Dicha 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 hidrógeno de entre 1 y 10 MPa (10 y 100 bar). El catalizador puede contener metales del grupo VIII y/o VIB del sistema periódico. Preferentemente, el catalizador de hidrogenación previa es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte alúmina y/o sílice.

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

25 Se enfría una corriente gaseosa de la etapa de HDO que contiene hidrógeno y después se retiran de la misma el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, los compuestos de nitrógeno, fósforo y azufre, los hidrocarburos ligeros gaseosos y otras impurezas. Después de la compresión, se devuelve el hidrógeno purificado o hidrógeno reciclado de nuevo al primer lecho de catalizador y/o entre los lechos de catalizador para compensar la corriente de gas retirada. El agua se retira del líquido condensado. El líquido se hace pasar al primer lecho de catalizador o entre los lechos de catalizador.

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

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

40 Después de la etapa de HDO, el producto se somete a una etapa de isomerización. Es importante para el procedimiento que se retiren 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 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 el principio de contracorriente.

45 Después de 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 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.

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.

- 5 En la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 2-10 MPa (20-100 bar), siendo la temperatura de entre 300 y 400 °C.

10 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. Preferentemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt, Pd o Ni y Al₂O₃ o SiO₂. Los catalizadores de isomerización típicos son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ y Pt/SAPO-11/SiO₂.

Como producto, se obtiene un componente de hidrocarburo 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 de hidrocarburo.

15 Figuras

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

20 La figura 2 muestra esquemáticamente otro procedimiento en el 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 un tercer procedimiento que ilustra la etapa de HDO como corriente paralela y la isomerización como contracorriente. Según el procedimiento, tras la etapa de HDO, se retira una corriente líquida y después se purifica y se devuelve de nuevo a la etapa de isomerización.

25 La figura 4 muestra esquemáticamente un procedimiento que comprende la hidrogenación previa antes de la etapa de HDO.

La figura 1 muestra un procedimiento en el que 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 de partida biológico 10 se hace pasar a un primer lecho de catalizador de HDO 20 en el que también se hace pasar hidrocarburo condensado como una corriente reciclada 41 que tiene agua retirada del mismo. El hidrógeno reciclado 40 se mezcla con la alimentación 10 y la corriente reciclada 41.

35 Se retira una corriente de gas 42 tanto tras el último lecho de catalizador de HDO 21 como entre los lechos de catalizador 20 y 21, y se hace pasar adicionalmente a una unidad de procedimiento 43, 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 reciclado 40. Los hidrocarburos ligeros, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo y otras impurezas se retiran como corriente 44. Los hidrocarburos condensados se devuelven como corrientes (corrientes recicladas) de enfriamiento 41 a los lechos de catalizador adecuados. El hidrógeno reciclado 40 se divide entre lechos de catalizador separados.

40 El producto de la etapa de HDO se hace pasar a un lecho de catalizador de isomerización 30 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. Después de la isomerización, se hacen pasar los productos como una corriente 60 a la separación de producto 70 en la que se separan los componentes ligeros como una corriente 80, los componentes pesados como una corriente 81 y el producto de componente de hidrocarburo/biodiésel como una corriente 82.

45 La presentación de la figura 1 también es válida para soluciones en las que la materia prima biológica 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 recicladas de nuevo a los lechos de catalizador, o pueden proporcionarse dichas corrientes antes o después de cada lecho de catalizador. En la unidad de procedimiento 43, pueden retirarse los ácidos inorgánicos u orgánicos perjudiciales del hidrocarburo condensado seguido por el reciclado de la corriente de hidrocarburo de nuevo al procedimiento. La etapa de isomerización puede comprender también uno o varios lechos de catalizador.

La figura 2 muestra otro procedimiento. En la figura, se presenta que el primer lecho de catalizador de la etapa de HDO 20 funciona en corriente paralela. Tras el lecho de catalizador en corriente paralela, se muestra un lecho de

catalizador a contracorriente 21. Se muestra que la etapa de isomerización 30 funciona a contracorriente.

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

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

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

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.

15 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 recicladas, o dichas corrientes pueden proporcionarse antes o después de cada lecho de catalizador. En la unidad de procedimiento 43, pueden retirarse también los ácidos inorgánicos u orgánicos perjudiciales del hidrocarburo condensado seguido por el reciclado de la corriente de hidrocarburo de nuevo al procedimiento. La
20 etapa de isomerización puede comprender también uno o varios lechos de catalizador.

La figura 3 muestra todavía otro procedimiento en el que 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 por la purificación de dicha corriente y el reciclado de la misma de nuevo a la etapa de isomerización.

25 Esta realización corresponde a la de la figura 1, excepto en que se retira una corriente líquida 91 aguas abajo del lecho de catalizador de HDO 21, haciéndose pasar la corriente 91 a una etapa de purificación 90 y después, tras la purificación y el enfriamiento, se recicla de nuevo al lecho de catalizador 30 de la etapa de isomerización como una corriente 92. En la unidad de purificación 90, 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
30 retiran como una corriente 93. Los hidrocarburos se devuelven como corrientes de enfriamiento 92 a los lechos de catalizador de la etapa de isomerización.

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 recicladas, o dichas corrientes pueden proporcionarse antes o después de cada lecho de catalizador. La
35 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 de purificación 90 pueden hacerse pasar opcionalmente a la etapa 43 para purificación. En las etapas de procedimiento 43 y 90, pueden eliminarse también los ácidos inorgánicos u orgánicos perjudiciales del hidrocarburo antes de devolver dicha corriente de hidrocarburo al procedimiento.

40 La figura 4 muestra un procedimiento 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 de partida biológico 10 mezclado con hidrógeno nuevo como una corriente 50 se hace pasar a un reactor de hidrogenación previa 15, y después, se hace pasar el producto hidrogenado previamente como una corriente 16 desde el reactor 15 hasta un primer lecho de catalizador de HDO 20 recibiendo también como una corriente reciclada 41 hidrocarburo condensado que tiene agua retirada del mismo. El hidrógeno reciclado 40 se mezcla con la alimentación de materia prima biológica 10 y la corriente reciclada 41. En lugar de hidrógeno nuevo, la materia prima biológica 10 puede mezclarse también con hidrógeno reciclado 40 antes de la hidrogenación previa. Normalmente, el reactor de hidrogenación previa 15 es un reactor de lecho fijo en corriente paralela.

50 Aguas abajo del último lecho de catalizador de HDO 21 y entre los lechos de catalizador 20 y 21, se retira una corriente de gas 42 y se hace pasar a la etapa de procedimiento 43, 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 reciclado 40. Los hidrocarburos ligeros, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de

nitrógeno, azufre y fósforo y otras impurezas se retiran como una corriente 44. Los hidrocarburos condensados se devuelven como corrientes de enfriamiento (corrientes recicladas) 41 a lechos de catalizador adecuados. El hidrógeno reciclado 40 se divide entre diversos lechos de catalizador.

5 El producto de la etapa de HDO se hace pasar al lecho de catalizador 30 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. Después de la isomerización, los productos se hacen pasar como una corriente 60 a la separación de producto 70, en la que los componentes ligeros se separan como una corriente 80, los componentes pesados como una corriente 81 y el producto de componente de hidrocarburo/biodiésel como una corriente 82.

10 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 movilizado, ser un reactor de recipiente mixto de tipo CSTR, o un reactor a contracorriente de lecho fijo.

15 En el procedimiento de la invención, el funcionamiento a contracorriente puede utilizarse para tratar un tipo novedoso de materia prima. 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 mediante agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Además, los compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo que se hacen reaccionar en la etapa de HDO llegan a ser parte de la fase gaseosa. Los venenos de catalizador pueden retirarse utilizando el funcionamiento a contracorriente en la etapa de isomerización y/o de HDO.
20 La vida útil de los catalizadores puede prolongarse tanto en la etapa de HDO como en la etapa de isomerización mediante la retirada de los subproductos producidos a partir de las corrientes retiradas y de las corrientes que van a reciclarse. El funcionamiento a contracorriente puede llevarse a cabo en una capa empaquetada con un catalizador, en una capa cargada con empaquetamientos inertes 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 anteriores.

25 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 mediante corrientes retiradas y recicladas 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 también con métodos convencionales antes de reciclarse de nuevo al procedimiento. Un ejemplo es la neutralización de los ácidos nocivos condensados de las corrientes de hidrocarburo y lavando con agua antes de reciclarse.
30

Con la etapa de hidrogenación previa, pueden reducirse las reacciones secundarias de los dobles enlaces tales como polimerización, formación de anillos y aromatización, causando dichas reacciones secundarias que el catalizador se convierta en coque, y acortando así el periodo de funcionamiento. El rendimiento del producto final (diésel) se mejora también considerablemente mediante la hidrogenación previa.
35

En la etapa de isomerización, el gas y el 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 efectiva el catalizador de metal noble valioso. El hidrógeno nuevo de la etapa de isomerización puede hacerse pasar directamente al reactor de HDO sin compresión.
40 La presión de 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 reciclar nada de hidrógeno en la isomerización. Son posibles ahorros significativos en los costes de inversión mediante la ubicación de las etapas de HDO e isomerización en el mismo alojamiento.

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

Además, es sorprendente que sea posible el uso de una carga de alimentación biológica en el procedimiento, tal como se define en las reivindicaciones, carga de alimentación que puede originarse a partir de varias fuentes diferentes, 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 considerablemente mejor que el de productos obtenidos usando los procedimientos de la técnica anterior. El punto de turbidez del producto puede ser incluso inferior a -30 °C y, por consiguiente, es también muy apto para su uso en condiciones de frío requeridas.
55

Ejemplo de referencia

5 Hidrogenación previa de aceite de nabina refinado con álcali [0064] Se llevaron a cabo hidrogenaciones previas en un autoclave a la temperatura de 100-290 °C y a la presión de 3-3,5 MPa (30-35 bar). El aceite de nabina refinado con álcali sirvió como carga de alimentación. La tabla 1 muestra algunas propiedades de la alimentación del aceite de nabina y del producto hidrogenado previamente. Tal como puede observarse a partir de las propiedades del 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).

Tabla 1

Propiedades del producto hidrogenado previamente			
Análisis	Alimentación de aceite de nabina	Producto hidrogenado previamente/150 °C	Producto hidrogenado previamente/150 °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

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un componente de hidrocarburo de origen biológico, **caracterizado por que** el procedimiento comprende al menos dos etapas, la primera de ellas es una etapa de hidrodeseoxigenación y la segunda una etapa de isomerización que comprende una etapa de separación opcional, y en la etapa de hidrodeseoxigenación se hace pasar gas hidrógeno y la materia prima biológica que se va a hidrogenar como flujos en corriente paralela o a contracorriente a un sistema de lecho de catalizador de hidrodeseoxigenación que comprende uno o más lechos de catalizador, uno más de los lechos se hace funcionar usando el principio de flujo a contracorriente, variando la temperatura de la etapa de hidrodeseoxigenación entre 300 y 400 °C y variando la variando la presión entre 5 y 10 MPa (50 y 100 bar), y tras la etapa de hidrodeseoxigenación el producto se somete a la etapa de isomerización, en el que la etapa de isomerización se hace funcionar usando el principio de flujo a contracorriente, variando la temperatura de la etapa de isomerización en el intervalo de 300-400 °C y la presión de 2-10 MPa (20-100 bar), y por que una materia prima biológica seleccionada a partir 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 carga de alimentación, y la materia prima biológica se somete a hidrogenación previa antes de la etapa de hidrodeseoxigenación y la hidrogenación previa se lleva a cabo a una presión de 1-10 MPa (10-100 bar) y a una temperatura de 150-250 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usan como carga de alimentación 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 por que** se usan como carga de alimentación 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, 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 por que** se usa como carga de alimentación una mezcla de un material de partida biológico y un hidrocarburo/hidrocarburos.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado por que** se enfría una corriente gaseosa de la etapa de hidrodeseoxigenación, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, los compuestos de nitrógeno, fósforo y azufre, los hidrocarburos ligeros gaseosos y otras impurezas se retiran de la misma, y después el hidrógeno así purificado se recicla de nuevo en la etapa de hidrodeseoxigenación o de isomerización.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** se elimina agua del hidrocarburo condensado mediante enfriamiento antes de reciclarlos de nuevo a la etapa de hidrodeseoxigenación.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado por que** se retira una corriente líquida del procedimiento aguas abajo de uno o varios lecho/s de catalizador de la etapa de hidrodeseoxigenación, después se enfría esta corriente líquida y el agua e impurezas solubles en agua se retiran de la misma y después se recicla de nuevo la corriente líquida purificada en la etapa de hidrodeseoxigenación o de isomerización.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado por que** tras la etapa de hidrodeseoxigenación, el producto, gas hidrógeno y opcionalmente una mezcla de hidrocarburo se hacen pasar como flujos a contracorriente a la etapa de isomerización.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado por que** en la etapa de isomerización la presión es superior que en la etapa de hidrodeseoxigenación.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado por que** las etapas de hidrodeseoxigenación y de isomerización se llevan a cabo en el mismo recipiente a presión o en recipientes a presión separados.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado por que** la hidrogenación previa se lleva a cabo en el mismo recipiente a presión que las etapas de hidrodeseoxigenación y de isomerización, o en un recipiente a presión separado.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizado por que** la hidrogenación previa y/o hidrodeseoxigenación 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.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el catalizador de hidrogenación es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte alúmina y/o sílice.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, **caracterizado por que** en la etapa de isomerización se usa un catalizador de isomerización, y el catalizador de isomerización contiene un tamiz molecular.
- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado por que** se ha añadido metal del grupo VIII de elementos al catalizador de isomerización.
16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización contiene Al_2O_3 o SiO_2 .
- 10 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, **caracterizado por que** 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 .

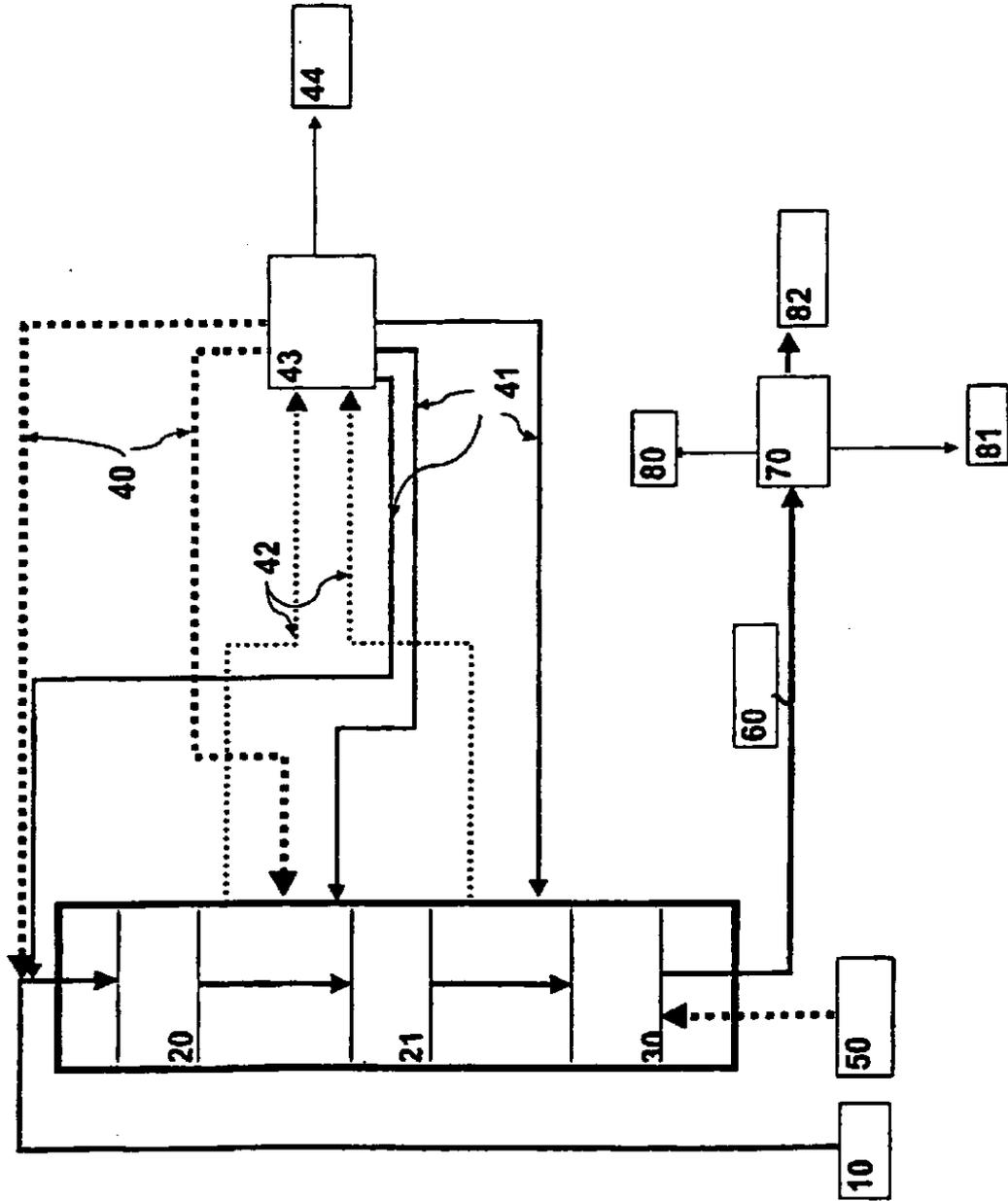
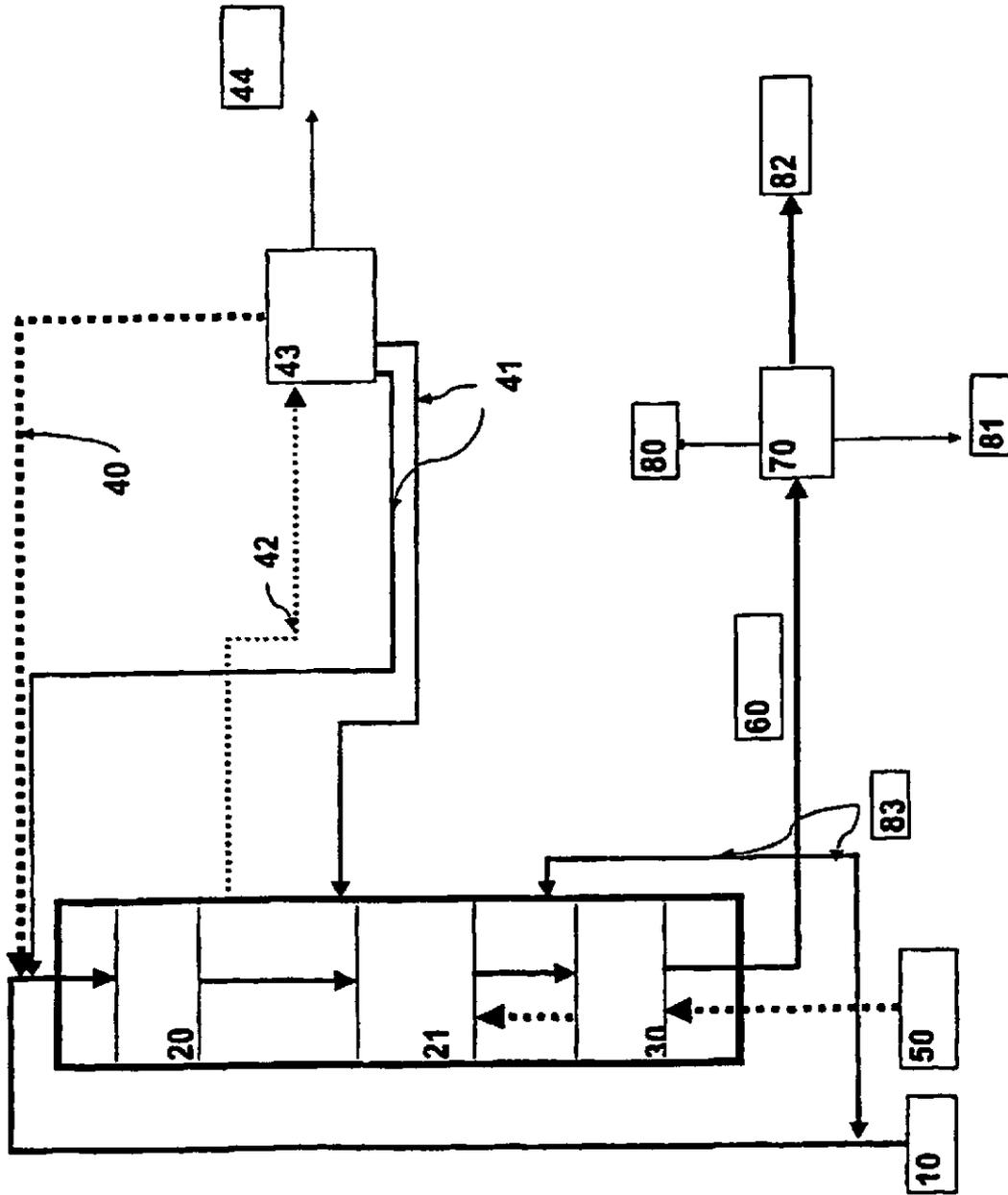


Fig. 1

Fig. 2



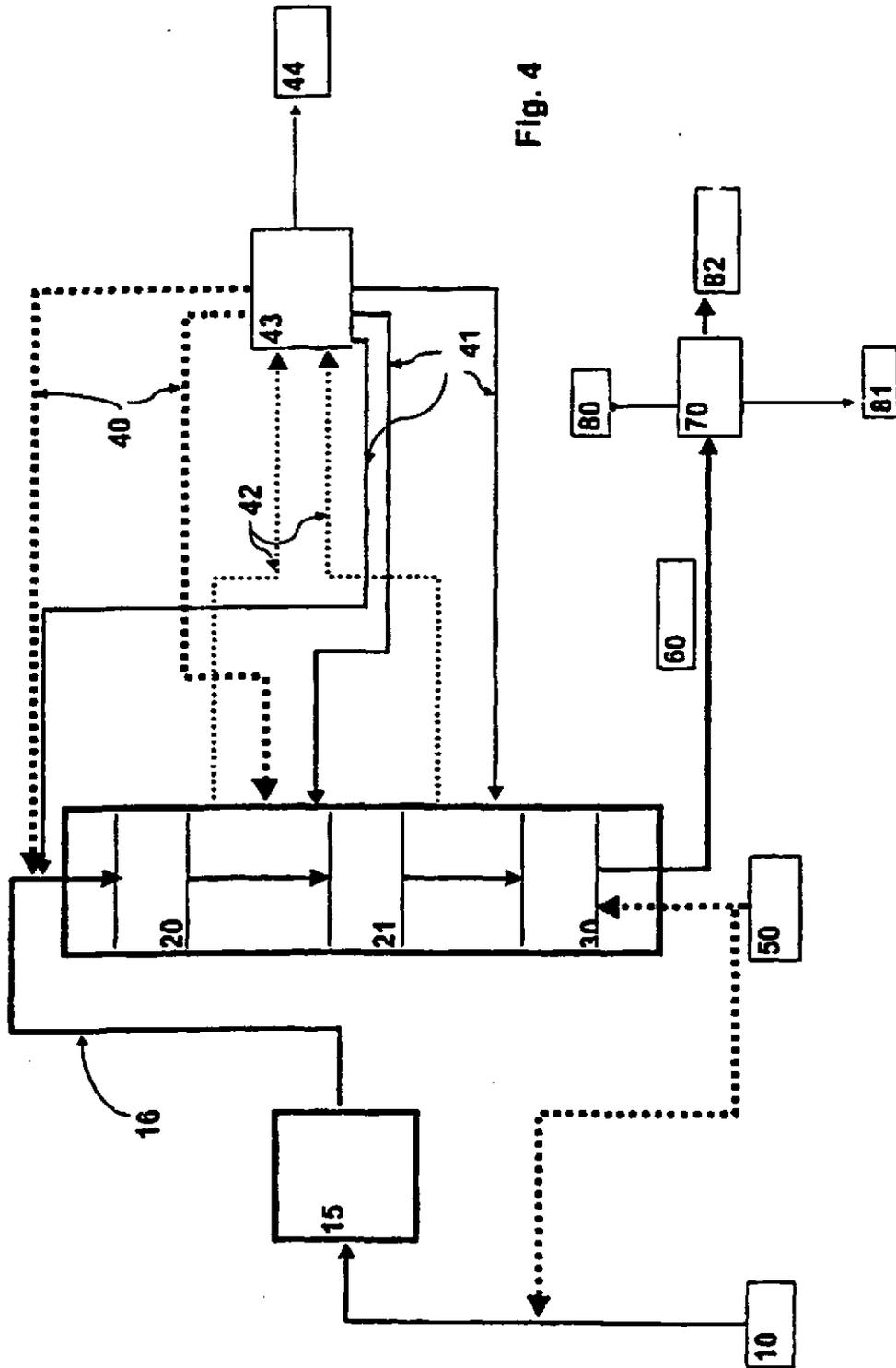


Fig. 4