

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 693**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/58 (2006.01)

C10G 45/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09003140 .2**

96 Fecha de presentación: **04.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2226375**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación continua de materias primas que contienen triglicéridos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.07.2012

73 Titular/es:
**IFP Energies nouvelles
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:
**Abe, Detlef;
Eschenröder, Frank;
Laban, David;
Schütter, Hartmut.;
Bournay, L.;
Chapus, T. y
Dupassieux, N.**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 385 693 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 la hidrogenación continua de materias primas que contienen triglicéridos

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la hidrogenación continua de materias primas que contienen triglicéridos, tales como aceites vegetales, en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos catalíticos que comprenden un catalizador de hidrogenación.

10 El uso de fuentes renovables como los aceites vegetales en la producción de combustible está aumentando a un ritmo constante. Dado que las grasas y los aceites puros de origen biológico presentan propiedades inferiores, ha habido un considerable número de propuestas para convertir dichos materiales en productos combustibles más satisfactorios. En el documento EP 1 741 768 A1, se proporciona una descripción completa de la técnica anterior. El documento WO 2007/125332 revela otro procedimiento para la hidrogenación de aceite vegetal.

15 Una de las posibilidades de mejora es el hidrotratamiento catalítico de aceites y grasas de origen animal y vegetal para la producción de hidrocarburos saturados que, p. ej., pueden ser útiles como gasóleos. Dicho hidrotratamiento comprende la eliminación de insaturaciones y la hidrodeseoxigenación de los triglicéridos. Debido a la naturaleza altamente exotérmica de estas reacciones, el control de la temperatura cobra mucha importancia para evitar reacciones secundarias indeseables. Dichas reacciones secundarias están promovidas en mayor medida por los
20 ácidos grasos libres que están presentes en cantidades considerables en los aceites y las grasas de origen animal y vegetal. Para mitigar estos problemas, en el documento EP 1 741 768 A1, se propone someter dichos materiales biológicos que contienen más del 5% en peso de ácidos grasos libres a un hidrotratamiento catalítico a una temperatura de reacción de 200 a 400°C en presencia de un agente de dilución, siendo la proporción entre el agente de dilución y la nueva carga de 5-30:1. El agente de dilución consiste preferentemente en productos reciclados del
25 procedimiento.

Sin embargo, el procedimiento propuesto en el documento EP 1 741 768 A1 sigue presentando algunos inconvenientes graves. Así pues, la cantidad de reciclado para proporcionar la cantidad necesaria de agente de dilución es muy elevada. Esto constituye una alta carga hidráulica aguas abajo del reactor y requiere una considerable
30 modernización de las unidades existentes con el fin de proporcionar el aumento del volumen del reactor necesario. Además, el documento EP 1 741 768 A1 enseña a reducir el consumo de hidrógeno promoviendo la desoxigenación a través de reacciones de descarboxilación (formación de CO y CO₂ a partir del oxígeno carboxílico) mediante la selección adecuada del catalizador del hidrotratamiento. Sin embargo, dicha desoxigenación de los triglicéridos provoca la pérdida del valioso producto de parafina, la desactivación del catalizador debida al efecto de inhibición del
35 CO y la elevada corrosión debida a la presencia de CO₂.

Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que use menos reciclado, que requiera una menor modernización de las unidades existentes, que minimice la corrosión provocada por los ácidos grasos libres y/o que evite esencialmente las pérdidas del valioso producto parafínico, así como el resto de
40 desventajas anteriormente mencionadas debidas a la desoxigenación de los triglicéridos a través de reacciones de descarboxilación.

Por consiguiente, la invención se dirige a un procedimiento para la hidrogenación continua de materias primas que contienen triglicéridos, tales como aceites vegetales, en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos catalíticos que comprenden un catalizador de hidrogenación según lo definido en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se dirigen a las realizaciones preferidas de la invención, mientras que los detalles y las ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción.

50 A continuación, se describirá la invención con referencia a la Figura 1, que muestra un esquema del procedimiento adecuado para llevar a cabo la invención.

En el procedimiento según la invención, se hacen pasar conjuntamente la materia prima que contiene triglicéridos, el gas que contiene hidrógeno y el agente de dilución por los lechos catalíticos del sistema de reactor en condiciones de hidrogenación, en las que los lechos se disponen en serie. La materia prima que contiene triglicéridos puede ser
55 cualquier aceite o grasa de origen vegetal y animal. Dichos materiales se revelan, por ejemplo, en el documento EP 1 741 768 A1, cuya descripción se incluye por referencia. Son muy adecuados, por ejemplo, el aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de coco y sebo de res, mientras que como aceites y grasas vegetales se prefieren el aceite de *Jatropha*, aceite de palma, aceite de semilla de soja y aceite de colza.

60 El gas que contiene hidrógeno puede consistir en hidrógeno puro o comprender componentes adicionales que sean preferentemente inertes, es decir, que no reaccionen con la materia prima que contiene triglicéridos en las condiciones del procedimiento según la invención. Por lo general, dichos gases que contienen hidrógeno se producen mediante reformadores de vapor, así como reformadores catalíticos. En la práctica, los gases adecuados pueden contener del
65 hidrógeno se usa en exceso (p. ej., al menos el 50%, preferentemente, del 75 al 400%, e incluso más preferentemente,

del 100 al 300%, como el 150%) del consumo teórico de hidrógeno y su cantidad se controla mediante la presión parcial del hidrógeno, que está preferentemente en el intervalo de 1.000 a 8.000 kPa.

- 5 Excepto en la fase inicial, el agente de dilución es el producto procedente del procedimiento según la invención. Por consiguiente, la expresión "agente de dilución" comprende el producto de hidrogenación formado en cada lecho catalítico, así como la fracción específica del mismo según lo definido en la característica b) de la reivindicación 1 que se recicla hacia la entrada del reactor del primer lecho catalítico y se conoce como agente de dilución añadido. Durante la puesta en marcha, se puede usar cualquier hidrocarburo adecuado, p. ej., aceite de gas ligero, como agente de dilución añadido hasta que haya suficiente producto de hidrogenación para reciclarse hacia la entrada del reactor del primer lecho catalítico. Con referencia a la Figura 1, la carga de materia prima (en este caso, de aceite vegetal) se suministra por el conducto 1, mientras que el gas que contiene hidrógeno se suministra por el conducto 2. Ambas corrientes se dividen en diferentes corrientes parciales ($F_1, F_2 \dots F_n$ y $H_1, H_2 \dots H_n$), y la menor corriente parcial de carga (F_1) se mezcla con la menor corriente parcial de gas que contiene hidrógeno (H_1), la siguiente corriente parcial de carga mayor (F_2) se mezcla con la siguiente corriente parcial mayor de gas que contiene hidrógeno H_2 , etcétera. Las corrientes parciales mixtas así obtenidas se pasan a un lecho catalítico, respectivamente, de modo que la menor corriente parcial mixta ($F_1 + H_1$) se pasa al primer lecho catalítico (3) situado en la parte superior del sistema de reactor de lecho fijo, la siguiente corriente parcial mixta mayor ($F_2 + H_2$) se pasa al segundo lecho catalítico (4), y así sucesivamente, de manera que la mayor corriente parcial mixta ($F_5 + H_5$) se pasa al último lecho catalítico (7) situado en la parte inferior del sistema de reactor de lecho fijo. Antes de que la primera corriente parcial mixta ($F_1 + H_1$) entre en el primer lecho catalítico (3) se mezcla con agente de dilución añadido. De manera similar, las posteriores corrientes parciales mixtas ($F_2 + H_2$; $F_3 + H_3$, etc.) se mezclan con los componentes (producto de hidrogenación, gas que contiene hidrógeno que no ha reaccionado, agente de dilución añadido) procedentes del lecho catalítico anterior en las zonas de mezcla situadas entre los lechos catalíticos del sistema de reactor de lecho fijo.
- 25 Alternativamente, pero menos preferentemente, las corrientes parciales de carga y las correspondientes corrientes parciales de gas que contiene hidrógeno se cargan directamente a las zonas de mezclado anteriores al primer lecho catalítico y entre los lechos catalíticos del sistema de reactor de lecho fijo sin mezclar previamente.

30 La temperatura de la corriente de carga de materia prima y las corrientes parciales de carga es inferior a 80°C, pero lo suficientemente alta como para permitir el transporte adecuado de la carga de materia prima hacia el sistema de reactor, i.e., la viscosidad de la materia prima debe ser apropiada. De igual manera, la temperatura del gas que contiene hidrógeno es tan baja como sea razonable conforme a aspectos prácticos, ya que las bajas temperaturas del hidrógeno son ventajosas para apagar el producto de hidrogenación que sale de los lechos catalíticos y también con respecto a la cantidad del agente de dilución añadido necesario en la entrada del primer lecho catalítico. Sin embargo, como el hidrógeno tiene que comprimirse hasta la presión deseada en el sistema de reactor conduciendo a un aumento de la temperatura, a menudo, el hidrógeno comprimido se enfría hasta una temperatura adecuada. En la práctica, la temperatura del hidrógeno no debe superar los 110°C, estando en su mayor parte en el intervalo de 40 a 100°C, tal como a 50°C.

40 La temperatura de la corriente parcial mixta introducida por la entrada del reactor en el primer lecho catalítico se ajusta además con el agente de dilución añadido, que es una fracción específica del producto de hidrogenación obtenido mediante el presente procedimiento. De la salida del reactor, se recupera mezcla de producto mediante la separación en dos etapas sin la reducción de la presión controlada a 145 a 280°C (separador de alta temperatura 8) y de 15 a 60°C (separador de baja temperatura 9). Este ajuste de la temperatura a la entrada del reactor se soporta mediante el intercambiador de calor (10), si es necesario o deseable.

50 En una realización preferida, el condensado de la fracción específica obtenida a partir de la segunda etapa de separación se expande en el recipiente de desgasificación (12) antes de reciclarse hacia la entrada del reactor en el primer lecho catalítico.

Se debe ajustar la temperatura a la entrada del reactor en el primer lecho catalítico de modo que la temperatura a la salida del primer lecho catalítico no sea preferentemente superior a 280°C. Una temperatura adecuada a la entrada del reactor en el primer lecho catalítico puede ser, por ejemplo, de 200°C, temperatura que, debido a la reacción de hidrogenación, se eleva hasta, por ejemplo, 250°C a la salida del primer lecho catalítico. La hidrogenación de la materia prima se completará esencialmente en el primer lecho y también en los siguientes lechos.

60 Al producto de hidrogenación que sale del primer lecho catalítico (3), se añade la segunda corriente parcial mixta de materia prima y gas que contiene hidrógeno ($F_2 + H_2$), en una cantidad de modo que la proporción en peso entre el agente de dilución y la carga de materia prima sea esencialmente la misma a la de la entrada del primer lecho catalítico (3). Si dicha proporción es, por ejemplo, de 4:1 a la entrada del primer lecho catalítico (3), entonces la cantidad de la nueva carga de materia prima (F_2) introducida mediante la segunda corriente parcial mixta ($F_2 + H_2$) debe multiplicarse por 1,25 con respecto a la cantidad de carga de materia prima (F_1) introducida mediante la corriente parcial mixta ($F_1 + H_1$) a la entrada del primer lecho catalítico (3), de manera que la proporción en peso del agente de dilución (agente de dilución añadido y agente de dilución formado en el primer lecho catalítico) vuelva a ser de 4:1. De manera similar, se prefiere que la cantidad de hidrógeno (H_2) proporcionada por la segunda corriente parcial mixta ($F_2 + H_2$) se multiplique

por 1,25 con respecto a la cantidad de hidrógeno proporcionada por la primera corriente parcial mixta ($F_1 + H_1$) con el fin de mantener el mismo exceso de hidrógeno en el segundo lecho catalítico (4) que en el primer lecho catalítico (3).

5 Mediante la adición de la segunda corriente parcial mixta ($F_2 + H_2$) al producto de hidrogenación que sale del primer lecho catalítico (3), se reduce la temperatura de este último de modo que la mezcla recién formada que entra en el segundo lecho catalítico (4) tiene una temperatura aceptable más baja, por ejemplo, de 200°C, de modo que las condiciones de reacción en los lechos catalíticos (3) y (4) sean preferentemente esencialmente las mismas.

10 El producto de hidrogenación que sale del segundo lecho catalítico (4) se mezcla con la tercera corriente parcial mixta ($F_3 + H_3$), cuya cantidad se multiplica por el mismo factor, p. ej., por 1,25, con respecto a la anterior corriente parcial mixta ($F_2 + H_2$), es decir, la cantidad de nueva carga de materia prima (F_3) que se añade a través de la tercera corriente parcial mixta ($F_3 + H_3$) se multiplica por el mismo factor, p. ej., por 1,25, con respecto a la cantidad de nueva carga de materia prima (F_2) introducida por la segunda corriente parcial mixta ($F_2 + H_2$). Preferentemente, se aplica lo mismo a la cantidad de hidrógeno (H_3) introducida por la tercera corriente parcial mixta ($F_3 + H_3$) con el fin de mantener el mismo exceso de hidrógeno en el tercer lecho catalítico (5) que en el primer y segundo lecho catalítico (3, 4).

La mezcla del producto de hidrogenación de sale del segundo lecho catalítico (4) y de la tercera corriente mixta ($F_3 + H_3$) se introduce después en el tercer lecho catalítico (5).

20 Se repite el procedimiento descrito con cada producto de hidrogenación que sale de los lechos catalíticos antes de entrar en el siguiente lecho catalítico.

25 Para mejorar el control de la temperatura, las válvulas que regulan las corrientes parciales de materia prima y gas que contiene hidrógeno se pueden accionar según los valores de temperatura en las entradas y salidas de los lechos catalíticos con el fin de adaptar las corrientes parciales de carga de materia prima y gas que contiene hidrógeno, así como la corriente de agente de dilución añadido durante el funcionamiento, de tal manera que se mantengan las temperaturas deseadas a la entrada de los lechos catalíticos y en los lechos catalíticos. Esto se ejemplifica en la Figura 1 mediante las líneas punteadas. Además, es posible influir en el control de la temperatura variando la temperatura de la carga de materia prima y del gas que contiene hidrógeno en el sistema de reactor (ver arriba).

30 El producto de hidrogenación que sale del último lecho catalítico (7) se retira por el conducto 11 y pasa a las etapas de separación descritas anteriormente. La parte del producto de hidrogenación que no se recicla para su adición a la primera corriente parcial mixta se puede someter a un procesamiento posterior, como la isomerización o el hidrocrackeo, así como a la mezcla con componentes de refinera.

35 De lo anterior, se deduce que el agente de dilución sólo se añade a la primera corriente parcial mixta que entra por la entrada del reactor y pasa por el primer lecho catalítico. Entre los lechos catalíticos, no se añade más agente de dilución. Preferentemente, la proporción en peso entre el agente de dilución añadido y la carga total de materia prima es menor de 1, e incluso más preferentemente, menor de 0,5 (p. ej., de aproximadamente 0,4 o de aproximadamente 40 0,2 como en el Ejemplo 3).

45 Se prefiere que las corrientes de carga parciales y las corrientes parciales de gas que contiene hidrógeno se mezclen todas en la misma proporción entre metro cúbico estándar de gas y metro cúbico de carga de materia prima. De manera similar, se prefiere controlar la cantidad de corrientes mixtas parciales que van al segundo y a los siguientes lechos catalíticos con el fin de ajustar la temperatura en la entrada de cada lecho catalítico hasta esencialmente la misma temperatura que en la entrada del reactor situada en el primer lecho catalítico.

50 El sistema de reactor adecuado para llevar a cabo el procedimiento según la invención puede comprender cualquier número adecuado de lechos catalíticos. Habitualmente, comprende más de 3, preferentemente, más de 4, y en particularmente, más de 5, pero menos de 20, preferentemente, menos de 15 y, en particular, menos de 10 lechos catalíticos. En otras palabras, se prefiere que n sea de 4 a 19, más preferentemente, de 5 a 14 y, particularmente preferente, de 6 a 9.

55 Los catalizadores de hidrogenación adecuados son ampliamente conocidos en la técnica (véase, p. ej., W. Reschetilowski "Hydrorafinationskatalysatoren in der Erdolverarbeitung - Stand und Perspektiven", *Chemie IngenieurTechnik*, junio de 2007, Vol. 79, 729-740). Preferentemente, el catalizador de hidrogenación se selecciona entre uno o más elementos sulfurados de los grupos 6, 8, 9 y 10 del Sistema Periódico (Tabla Periódica de Elementos de la IU-PAC). Se prefieren particularmente el níquel, molibdeno, cobalto y/o tungsteno. Habitualmente, el catalizador de hidrogenación se soporta, preferentemente, sobre Al_2O_3 .

60 A menos que se especifique lo contrario, el procedimiento según la invención se lleva a cabo en condiciones de hidrogenación generalmente conocidas en la técnica, véase, p. ej., EP 1 741 768 A1. Por consiguiente, la presión puede estar en intervalos conocidos de 2.000 a 15.000 kPa, preferentemente, de entre 5.000 y 10.000 kPa.

65 Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno se usa en exceso. En el procedimiento según la invención, se prefiere que la proporción entre el hidrógeno y la carga de materia prima esté en el intervalo de 100 a 1.000 Nm^3/m^3 .

5 Para evitar reacciones secundarias, en particular, de descarbonilación/descarboxilación, la hidrogenación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 145 a 280°C. Dado que durante la hidrogenación aumenta la temperatura, se han de controlar las temperaturas en las entradas de los lechos catalíticos, de manera que la temperatura de la mezcla de reacción que sale del lecho catalítico no sea demasiado elevada y que no supere preferentemente los 280°C. Preferentemente, la temperatura en las entradas de los lechos catalíticos no debe ser superior a 250°C, más preferentemente, dicha temperatura es de 220°C o menor.

10 Para ejecutar el procedimiento según la invención de manera óptima, la velocidad espacial (LHSV) de la carga de materia prima en cada lecho debe estar en el intervalo de 0,1 a 1 m³/m³ catalizador/h, mientras que la velocidad lineal del material líquido debe estar en el intervalo de 1 a 6 mm/s. Dichas velocidades lineales bajas son ventajosas para lograr una baja caída de la presión, una capacidad óptima y, por consiguiente, la máxima conversión deseada, y no se consiguen con altas proporciones de reciclado como se describe en la técnica anterior.

15 El volumen de los lechos catalíticos puede aumentar en la dirección del flujo con el fin de asegurar esencialmente la misma velocidad espacial para cada corriente de nueva carga de materia prima (F_1 a F_n). Así pues, se prefiere que la velocidad espacial basada en la nueva materia prima introducida en cada lecho catalítico sea aproximadamente la misma en todos los lechos catalíticos y pertenezca al intervalo anteriormente indicado. Sin embargo, la velocidad lineal de la carga de materia prima en cada lecho catalítico es diferente y aumenta de un lecho a otro en el sentido aguas abajo, pero debe estar en el intervalo anteriormente indicado en todos los lechos.

20 Para los procedimientos como el descrito según la invención, habitualmente, se usan reactores de lechos de aspersion. Se hacen pasar los reactivos (nueva carga e hidrógeno) por el reactor en corriente paralela desde la parte superior hacia la parte inferior del reactor. Dichos reactores son ampliamente conocidos y se usan preferentemente en la presente invención (véase, p. ej., US 7.070.745 B2, en concreto, la columna 1; Andreas Schulze "Entwicklung der Strukturen der Erdolraffinerien in Deutschland", 27.06.2005, scheme "Hydrorafination (Hydrotreating)").

30 En el procedimiento según la invención, es esencial que cada corriente parcial de carga de materia prima que va en sentido de aguas abajo sea mucho mayor que la anterior, que la proporción en peso entre el agente de dilución y la carga de materia prima sea esencialmente la misma a la entrada de todos los lechos catalíticos y que no sea mayor de 4:1. Por lo tanto, se prefiere que la proporción en peso entre el agente de dilución y la carga de materia prima a la entrada del reactor sea de 4:1 o menor, y cada corriente parcial de nueva carga de materia prima se multiplique por 1,25 o un factor mayor con respecto a la corriente parcial anterior.

35 Preferentemente, también cada corriente parcial de gas que contiene hidrógeno que circula en sentido de aguas abajo es mayor que la anterior, siendo la diferencia esencialmente igual a la de las correspondientes corrientes parciales de carga de materia prima con las que se mezclan. Por consiguiente, se prefiere que, en la realización mencionada anteriormente, también cada corriente parcial del gas que contiene hidrógeno se multiplique por 1,25 o por un mayor factor con respecto a la corriente parcial anterior.

40 El procedimiento según la invención proporciona beneficios importantes en tanto en cuanto sólo es necesario un mínimo de reciclado en base a la nueva materia prima total. Esto, a su vez, se traduce en una baja carga hidráulica aguas abajo del reactor y permite el uso de las unidades existentes sin la necesidad de realizar una importante remodelación. En comparación, el control de la temperatura en la técnica anterior, como en el procedimiento revelado en el documento EP 1 741 768 A1, requiere altas cantidades de reciclado que, a su vez, implican elevadas inversiones y altos costos operativos. Además, la alta dilución es desventajosa con respecto a la necesidad de un rápido transporte de hidrógeno hacia los centros catalíticos del catalizador de hidrogenación.

50 Otra ventaja del procedimiento según la invención es su alta flexibilidad, lo que significa que prácticamente se pueden procesar todas las materias primas que contienen triglicéridos disponibles a pesar de la considerable variación de la exotermia de las materias primas tales como los aceites y las grasas.

55 Además, el procedimiento según la invención es flexible en la medida en que permite el coprocesamiento con aceites minerales sin problemas, p. ej., fracciones de procesamiento directo como la gasolina pesada, el queroseno, el gasóleo ligero y similares. Dado que dichos componentes de aceite mineral también tienen un "efecto de dilución", a menudo es posible reducir aún más la cantidad de reciclado. Para la eliminación del azufre y, opcionalmente, también del nitrógeno de los componentes del aceite mineral, se coloca un segundo reactor entre el sistema de reactor de lecho fijo anteriormente descrito y el separador de alta temperatura 8 y el separador de baja temperatura 9, reactor que funciona a tal efecto a las temperaturas superiores necesarias por encima de 280°C, p. ej., de 310 a 330°C. Si se debe someter el producto obtenido mediante el procedimiento de la presente invención a un procesamiento adicional, tal como a una isomerización con catalizadores de metales nobles sensibles al nitrógeno, entonces, es útil dicho segundo reactor incluso si sólo se procesa aceite vegetal con el fin de eliminar la baja cantidad de moléculas que contienen nitrógeno (5 a 10 ppm) que están contenidas en los aceites vegetales y que no se eliminan a bajas temperaturas en el primer sistema reactor de lecho fijo para la hidrogenación continua según la presente invención.

65

El coprocesamiento con aceites minerales es de particular importancia cuando el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en las unidades existentes, ya que permite compartir la utilización de la capacidad que corresponde a las exigencias específicas de una refinería. Así pues, si no se puede conservar completamente una unidad existente para el procesamiento de aceites vegetales, se puede usar su capacidad en parte para el hidrot ratamiento de las fracciones de aceite mineral y en parte para la hidrogenación de los aceites vegetales según la presente invención. De este modo, los componentes del aceite mineral se pueden usar en una cantidad de hasta 1/3 de la corriente de carga de materia prima e hidrot ratarlos junto con los componentes del aceite vegetal.

En la región de aguas arriba, la temperatura de la materia prima que contiene triglicéridos es baja, de modo que no existe corrosión producida por los ácidos grasos libres. Esto permite el uso del equipo existente, ya que no se requiere acero inoxidable.

En el procedimiento según la invención, se obtiene un rendimiento máximo del valioso producto de parafina y prácticamente no hay pérdidas de C como consecuencia de las reacciones secundarias que forman CO y CO₂. Por lo tanto, se minimiza la corrosión aguas abajo.

Debido a las temperaturas relativamente bajas usadas en todo el procedimiento y debido a que se evitan los picos indeseados de temperatura, la invención proporciona una conversión extremadamente suave de la materia prima que contiene triglicéridos sin reacciones secundarias que afecten a la calidad del producto líquido y sin dañar el catalizador.

Ejemplo Comparativo 1

Según el hidrot ratamiento de diesel habitual ampliamente conocido, se hidrot rató un aceite de Jatropha, como se caracteriza en la Tabla 1, a una LHSV de 1,0 (velocidad espacial de líquido a la hora), 4.000 kPa y 700 litros de H₂ por litro de nueva carga en un reactor piloto con 3 lechos catalíticos que contenía un catalizador de CoMo comercial en una proporción de 1:2:4.

La temperatura media del lecho catalítico obtenida en 5 puntos de medición en el reactor fue de 362°C durante un período de prueba de 100 horas. Cabe señalar que, a pesar del gran bloque metálico revestido de alta disipación de calor común en las plantas piloto, se observaron considerables desviaciones con respecto a la isoterma deseada de hasta 20°C. Estas observaciones coinciden con los resultados de la prueba piloto publicada recientemente por otros investigadores (Karl Hutter, "CO-Processing of BIO Oils in HDS/HDN", IX Seminario Pre-ERTC de Albemarle, Viena, 17 de noviembre 2008).

El balance del período de prueba produjo la siguiente estructura de rendimiento medio:

| | | |
|----------------------|---------|--------------------|
| C ₄ | 19,9 | % en peso de carga |
| CO/CO ₂ | 0,6/9,2 | % en peso de carga |
| H ₂ O | 4,9 | % en peso de carga |
| Residuos de refinado | 70,5 | % en peso de carga |

A pesar de la alta descarbonilación/descarboxilación, el consumo químico de H₂ se determinó en un valor muy elevado, del 5,1% en peso de carga, debido al evidente hidrocraqueo de importancia de los valiosos productos líquidos en gases ligeros. El alto grado de hidrocraqueo resulta particularmente sorprendente en vista de la alta presión parcial del CO, que generalmente tiene un efecto inhibitorio sobre la actividad de los catalizadores de hidrot ratamiento. Probablemente, las temperaturas de los sitios activos del catalizador fueron mucho más altas que los valores reales medidos y generaron un aumento del craqueo, así como una rápida desorción del CO.

Tabla 1

| Aceite vegetal | Jatrofa | Palma |
|---|---------|-------|
| Composición de ácidos grasos, % en peso | | |
| C 16:0 | 15,4 | 44,1 |
| C 18:0 | 6,5 | 4,5 |
| C 18:1 | 40,0 | 39,2 |
| C 18:2 | 36,6 | 9,9 |
| Otros | 1,5 | 2,3 |
| Oxígeno, % en peso | 11,4 | 11,3 |

Ejemplo Comparativo 2

Según la tecnología conocida para los aceites vegetales, se hidrotrató aceite de palma, según lo caracterizado en la Tabla 1, a una LHSV de 1,0, 5.000 kPa y 800 litros de H₂ por litro de nueva carga en un reactor con 3 lechos catalíticos que contenía catalizadores comerciales de NiMo en una proporción de 1:2:4.

Se recicló el producto líquido obtenido hacia la entrada del reactor hasta que se estableció una proporción de 6 partes en volumen de reciclado por 1 parte en volumen de nueva carga. Se calentaron ambos componentes por etapas hasta 285°C antes de introducirlos en el reactor. La temperatura a la salida del reactor fue de 320°C. En la Tabla 2, se resumen los rendimientos medios para el siguiente período de prueba de 100 horas. El consumo químico de H₂ se determinó en el 2,24% en peso de nueva carga.

Tras un período de prueba de 480 horas, un aumento de la densidad de los residuos de refinado indicó una reducción de la conversión y, por lo tanto, una desactivación del catalizador que pudo ser causada por la presión parcial del CO. Para equilibrar esta desactivación, se tuvo que elevar la temperatura en aproximadamente 15°C. Sin embargo, esto redujo el rendimiento de los residuos de refinado en un 0,6% en peso.

Se repitió la prueba con catalizador nuevo en las mismas condiciones, a excepción de un aumento del reciclado de los residuos de refinado de 6 a 12 partes en volumen por 1 parte en volumen de carga nueva. Se controló la temperatura de entrada del reactor a 300°C. La temperatura a la salida del reactor fue de 315°C, pero varió considerablemente acompañada también por importantes variaciones de presión. Evidentemente, la carga de la sección transversal inusualmente elevada produjo inundaciones e inestabilidad en el funcionamiento, de manera que se tuvo que interrumpir la prueba. Para lograr un funcionamiento estable, se hubiera necesitado un reactor de un tamaño considerablemente mayor.

Ejemplo 3

Se usó el mismo aceite de palma que en el Ejemplo 2 a una LHSV de 0,3 en base a la nueva carga, 5.000 kPa y 900 litros de H₂ por litro de nueva carga en un reactor adiabático con 5 lechos catalíticos (3 a 7 en la Figura. 1) que contenía el mismo catalizador de NiMo comercial que en el Ejemplo 2 en una proporción de 1:1,5:2:3:4,5.

Como se muestra en la Fig. 1, el aceite de palma, que se almacenó por encima del punto de descongelación a 60°C, se dividió sin calentamiento adicional en 5 corrientes parciales F₁, F₂, F₃, F₄ y F₅, y se mezcló con las corrientes parciales de hidrógeno H₁, H₂, H₃, H₄ y H₅ en una proporción de 900 litros por 1 litro de nueva carga. Las corrientes parciales de hidrógeno se proporcionaron a 50°C a una presión ligeramente superior a la presión del reactor. Tras mezclar la corriente parcial F₁ con la corriente parcial de hidrógeno H₁, se añadió una fracción específica como agente de dilución con el fin de controlar la temperatura a la entrada del reactor, así como la temperatura media del primer lecho catalítico. El primero se controla principalmente ajustando la temperatura de la fracción específica, mientras que el segundo se controla principalmente por la cantidad de la fracción específica.

La fracción específica tenía una temperatura de 315°C y se añadió a la corriente parcial mixta de nueva carga e hidrógeno (F₁ + H₁) en un exceso de 2,2 en base al peso de nueva carga. La temperatura a la entrada del reactor fue de 210°C y la temperatura media en el primer lecho catalítico fue de 245°C.

La fracción específica usada como agente de dilución se obtuvo a partir de la mezcla de productos que salía del reactor por el conducto (11) mediante la separación en dos etapas a casi la temperatura de salida del reactor (separador de alta temperatura 8) y a 45°C (separador de baja temperatura 9) y mediante la expansión posterior del condensado obtenido a 45°C hasta 500 kPa en el recipiente de desgasificación (12).

Mediante el control de la cantidad de las corrientes parciales mixtas de carga nueva/H₂ F₂ + H₂, F₃ + H₃, F₄ + H₄ y F₅ + H₅ a cada lecho catalítico posterior, se volvió a ajustar la misma temperatura de entrada de 210°C para cada lecho. Tras todo esto, la división de la nueva carga total fue aproximadamente la siguiente: F₁ al 8,5%, F₂ al 12%, F₃ al 17,5%, F₄ al 25% y F₅ al 37%.

Fue sorprendente que este funcionamiento del reactor permitiera ajustar la temperatura media a 245 ± 1°C para todos los lechos catalíticos, de modo que las condiciones de hidrogenación fueron aproximadamente las mismas en todos los lechos. Esto también se logró al usar otra nueva carga con diferente composición, lo que liberó un calor de reacción considerablemente diferente debido a la diferencia de saturación. Al variar las proporciones de los componentes, se pudo ajustar la misma temperatura en todos los lechos catalíticos.

Durante el período de prueba de más de 1.000 horas, no hubo indicios de actividad ni de pérdida de rendimiento. En la Tabla 2, se resume la estructura del rendimiento medio.

Tabla 2

| | | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|-----------------------------------|--------------------|-----------|---------------|
| Carga nueva | | 100,00 | 100,00 |
| Consumo químico de H ₂ | % en peso de carga | 2,24 | 3,30 |
| C ₄ - | % en peso de carga | 5,99 | 5,50 |
| CO | % en peso de carga | 0,29 | No detectable |
| CO ₂ | % en peso de carga | 7,73 | trazas |
| H ₂ O | % en peso de carga | 6,30 | 12,83 |
| Residuos de refinado | % en peso de carga | 81,93 | 84,97 |

5 Los resultados de las pruebas anteriores demuestran que el procedimiento según la invención es capaz de funcionar de manera estable de una forma muy económica sin exceso de carga en la planta y que permite hidrogenar aceite vegetal al máximo rendimiento y suprimir las reacciones secundarias no deseadas de generación de CO y de CO₂.

Resulta particularmente sorprendente la obtención de este resultado con una cantidad relativamente baja de fracción específica que funciona como agente de dilución o controlador de la reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrogenación continua de materias primas que contienen triglicéridos, tales como aceites vegetales, en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos catalíticos que comprenden un catalizador de hidrogenación, cuyos lechos están dispuestos en serie, en el que se hacen pasar la carga de materia prima, el gas que contiene hidrógeno y el agente de dilución conjuntamente por los lechos catalíticos del sistema de reactor en condiciones de hidrogenación, **caracterizado por que:**
- 5
- 10 a) la corriente de carga de materia prima se divide en una serie de corrientes parciales diferentes F_1 a F_n idénticas al número de lechos catalíticos n del sistema de reactor a una temperatura de menos de 80°C , la corriente de gas que contiene hidrógeno también se divide en el mismo número de corrientes parciales distintas H_1 a H_n a una temperatura menor de 110°C , luego se hacen pasar la corriente parcial de carga de materia prima F_1 y la corriente parcial de gas que contiene hidrógeno H_1 al primer lecho catalítico, se hace pasar la corriente parcial de carga de materia prima F_2 y la corriente parcial de gas que contiene hidrógeno H_2 al segundo lecho catalítico, y así sucesivamente, si n es mayor de 2, cada corriente parcial de carga de materia prima que circula en sentido de aguas abajo es mucho mayor que la anterior, que la proporción en peso entre el agente de dilución y la carga de materia prima es esencialmente la misma a la entrada de todos los lechos catalíticos y no superior a 4:1; comprendiendo la expresión "agente de dilución" el producto de hidrogenación formado en cada lecho catalítico, así como el agente de dilución añadido según lo definido en el siguiente apartado b),
- 15
- 20 b) la temperatura a la entrada del reactor del primer lecho catalítico tras la fase inicial se ajusta con agente de dilución añadido, que es una fracción específica del producto de hidrogenación obtenido mediante el presente procedimiento, que se recupera de la mezcla de productos de salida del reactor mediante la separación en dos etapas sin una reducción controlada de la presión a una temperatura de 145 a 280°C y de 15 a 60°C .
- 25 c) el agente de dilución sólo se añade a las corrientes de carga de materia prima F_1 y de gas que contiene hidrógeno H_1 que entran por la entrada del reactor y pasan por el primer lecho catalítico, y
- d) se usa hidrógeno en exceso del consumo teórico de hidrógeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada corriente parcial de carga de materia prima se mezcla con la correspondiente corriente parcial de gas que contiene hidrógeno para formar una corriente parcial mixta ($F_1 + H_1$, $F_2 + H_2$ etc.) antes de entrar en el sistema de reactor.
- 30
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que cada corriente parcial de gas que contiene hidrógeno que sigue en sentido aguas abajo es mayor que la anterior en un factor esencialmente igual al de las correspondientes corrientes parciales de carga de materia prima con las que se mezclan.
- 35
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el exceso de hidrógeno es al menos del 50%, preferentemente, del 75 al 400% e incluso, más preferentemente, del 100 al 300%.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso entre el agente de dilución añadido y la carga total de materia prima es menor de 1, preferentemente, menor de 0,5.
- 40
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las corrientes de carga parciales y las correspondientes corrientes parciales de gas que contiene hidrógeno se mezclan todas en la misma proporción de metro cúbico estándar de gas por metro cúbico de carga de materia prima.
- 45
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se controla la cantidad de las corrientes parciales o de las corrientes parciales mixtas que van al segundo y, si están presentes, al resto de lechos catalíticos con el fin de ajustar la temperatura a la entrada de cada lecho catalítico esencialmente a la misma temperatura que en la entrada del reactor del primer lecho catalítico.
- 50
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de reactor comprende más de 3, preferentemente, más de 4 y, más particularmente, más de 5, pero menos de 20, preferentemente, menos de 15 y, más particularmente, menos de 10 lechos catalíticos.
- 55
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de hidrogenación se selecciona entre uno o más elementos sulfurados de los Grupos 6, 8, 9 y 10 del Sistema Periódico, preferentemente, níquel, molibdeno, tungsteno y/o cobalto.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hidrogenación tiene lugar a presiones parciales de hidrógeno en el intervalo de 1.000 a 8.000 kPa.
- 60
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hidrogenación tiene lugar a temperaturas de 145 a 280°C .
- 65
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la LHSV de la carga de materia prima es de $0,1$ a $1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de catalizador/h.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad lineal del material líquido está en el intervalo de 1 a 6 mm/s en cada lecho.
- 5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso entre el agente de dilución añadido y la carga de materia prima a la entrada del reactor es de 4:1 o menor, y cada corriente parcial de nueva carga de materia prima, así como cada corriente parcial de gas que contiene hidrógeno se multiplica por 1,25 o más con respecto a la corriente parcial anterior.
- 10 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las materias primas que contienen triglicéridos se procesan junto con aceite mineral.

Figura 1

