

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 358**

51 Int. Cl.:

C10G 65/04 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012 E 12773399 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2855638**

54 Título: **Método para reformar una refinería convencional de aceites minerales en una biorrefinería**

30 Prioridad:

03.09.2012 IT MI20121465

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

06.11.2015

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**RISPOLI, GIACOMO FERNANDO;
PRATI, CLAUDIA;
AMOROSO, ANDREA y
POLLESEL, PAOLO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 550 358 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

Método para reformar una refinería convencional de aceites minerales en una biorrefinería.

5 Se describe un método para reformar una refinería convencional de aceites minerales en una biorrefinería, caracterizado por un esquema de producción que permite el tratamiento de materias primas de origen biológico (aceites vegetales, grasas animales, aceites de cocina usados) para la producción de biocombustibles, prevalentemente biodiésel de alta calidad.

10 Dicho método permite reutilizar plantas existentes, permitiendo en particular la reforma de plantas de hidrodesulfuración en plantas de producción de fracciones hidrocarburo que pueden utilizarse como combustible diésel, o como componentes de combustible diésel, partiendo de una mezcla de origen biológico que contiene triglicéridos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres. Conjuntamente con el combustible diésel, las plantas derivadas de la reconversión de plantas de desulfuración también producen alícuotas de nafta y GLP, que
15 en consecuencia también son productos que se derivan de mezclas de origen biológico.

Mediante dicho método resulta posible reutilizar equipos existentes de unidades de hidrodesulfuración mediante una reorganización que permite obtener una nueva configuración adecuada para llevar a cabo procedimiento de producción de bases combustibles a partir de mezclas biológicas, en particular diésel: dicha reorganización es capaz de proporcionar la misma eficiencia que una planta construida específicamente para dicho procedimiento, a menor coste.
20

Además, debido a que la unidad de hidrodesulfuración normalmente se inserta en el contexto de una refinería, su reorganización en una unidad de transformación de cargas de alimentación biológicas en combustible diésel permite aprovechar productos y productos secundarios de la misma refinería en el procedimiento de transformación de material biológico, mediante la integración de las unidades de refinería que lo produce en la nueva configuración y el nuevo uso de la unidad de hidrodesulfuración, permitiendo además la utilización de todos los servicios auxiliares normalmente presentes en una refinería.
25

30 La utilización de aceites vegetales en motores diésel se remonta a Rudolf Diesel, quien, en 1900, demostró la capacidad de los motores diésel de funcionar con aceite de cacahuete. Durante la Segunda Guerra Mundial, se utilizó tanto aceite de palma como aceite de cacahuete en África como combustible para vehículos militares. Después de la guerra el desarrollo tecnológico condujo a un uso prácticamente exclusivo de combustibles derivados del petróleo; además, los motores diésel han sido enormemente mejorados, principalmente con respecto a los
35 inyectores y sistemas de control, hasta tal punto que existía poca flexibilidad en cuanto al uso de combustibles diferentes del gasóleo. Simultáneamente, se abandonaron progresivamente los combustibles vegetales debido al elevado coste de producción y heterogeneidad de la calidad del producto.

40 Durante la crisis del petróleo de los años 1970, resurgió el interés por el uso de aceites vegetales como combustibles diésel, aunque ello resultó difícil por diversos motivos (formación de costras en la cámara de combustión, bloqueo de los inyectores, dilución del lubricante). Por lo tanto, las actividades de investigación se centraron en la preparación, partiendo de aceites vegetales, de ésteres de metilo o etilo y su uso en motores diésel. Los ésteres de metilo y etilo de ácidos grasos se obtienen a partir de aceites vegetales mediante transesterificación con metanol o etanol.
45

En los años 1980 se propuso un enfoque alternativo para la conversión de los aceites vegetales consistente en su hidrogenación profunda para producir fracciones hidrocarburo con un punto de ebullición compatible con los combustibles diésel obtenidos a partir de aceite mineral. La hidrogenación profunda de los aceites vegetales provoca la eliminación del oxígeno con formación simultánea de una mezcla de H₂O, CO₂ y CO, en proporciones recíprocas que varían según las condiciones de funcionamiento. De esta manera, los componentes de partida se transforman en hidrocarburos con preferencia a triglicéridos y también a ácidos grasos y glicerina. Pueden formarse cantidades pequeñas de alcoholes libres conjuntamente con los hidrocarburos.
50

La reacción de hidrogenación profunda de los ácidos grasos para producir combustibles líquido ha sido estudiada, por ejemplo, nuevamente en los años 1980, por Nunes et al., quienes, en el artículo titulado "Hydrocracking sous pression d'une huile de soja: procédé d'étude et allure générale de la transformation" (Rev. Inst. Fr. Pet. Of 1086, vol. 41, página 421 y siguientes) describe el hidrocraqueo de aceite de soja con un catalizador bifuncional. A una temperatura superior a 673°K, se observa la descarbonilación y descarboxilación de los ácidos grasos, conjuntamente con una fuerte hidrogenólisis debida a la presencia del catalizador metálico. Los productos principales son hidrocarburos de cadena lineal.
55
60

J. Gusmao et al. (Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/Al₂O₃, Catalysis Today 5:533 y siguientes, 1989) demuestran cómo, en la hidrogenación del aceite de soja, la fracción hidrocarburo obtenida consiste principalmente de parafinas lineales (96% molar de C₁₅-C₁₆-C₁₇-C₁₈).
65

La patente US nº 4.992.605 describe un procedimiento para producir fracciones hidrocarburo en el intervalo C₁₅-C₁₈ mediante la hidrogenación de aceites vegetales tales como aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de resina). Esta fracción hidrocarburo consiste principalmente de parafinas lineales (C₁₅-C₁₈) y se caracteriza por un índice de cetano elevado, de manera que puede utilizarse como un mejorante del índice de cetano.

En "Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement", Bioresources Technology 56:13-18, 1996, se resume la aplicación descrita en la patente US nº 4.992.605, a una escala de laboratorio, para la producción de un producto hidrogenado partiendo de aceite de canola.

La patente EP nº 1.396.531 describe un procedimiento para la producción de componentes hidrocarburo a partir de mezclas de origen vegetal o animal. Se describe la formación de una mezcla con un contenido de isoparafinas de 73%. El procedimiento comprende una etapa de prehidrogenación, una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y una etapa de isomerización que opera bajo el principio de flujo en contracorriente.

La patente EP nº 1.728.844 describe un procedimiento para la producción de componentes hidrocarburo a partir de mezclas de origen vegetal o animal. El procedimiento comprende una etapa de pretratamiento de la mezcla de origen vegetal para eliminar contaminantes, tales como, por ejemplo, metales alcalinos, seguido de una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y posiblemente una etapa de isomerización.

La patente EP nº 2.084.245 describe un procedimiento para la producción de una mezcla de hidrocarburos que puede utilizarse como combustible diésel o componente diésel mediante la hidrodeseoxigenación de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácido graso posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres, tales como, por ejemplo, aceites vegetales tales como aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de resina), seguido de la hidroisomerización sobre catalizadores específicos, lo que permite obtener mezclas de hidrocarburos en las que el contenido de isoparafinas puede exceder el 80%, siendo el porcentaje remanente de n-parafinas. El documento nº US 2004/0045870 da a conocer un método de retroadaptación de reacciones de hidrogenación existentes.

Las regulaciones actuales requieren que los componentes de combustible procedentes de fuentes renovables, por ejemplo de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos, se encuentren presentes en los combustibles en un porcentaje de aproximadamente 4,5% (referido al valor calorífico) para 2012, de 5,0% para 2014 y alcanzando 10% en 2020, según el Dleg. nº 28 de 2011 que implementa la directiva europea nº 2009/28/CE.

El componente diésel biológico que actualmente se utiliza en la mayoría de casos es el EMAG (éster metílico de ácido graso), es decir, una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de la transesterificación con metanol de triglicéridos contenidos en aceites vegetales. A pesar de que se utiliza ampliamente, los EMAG adolecen de desventajas desde un punto de vista de la calidad, debido a su bajo valor calorífico (aproximadamente 38 kJ/kg) y pobres propiedades en frío (punto de turbidez de entre -5°C y +15°C).

Además, debido a que los EMAG son miscibles en agua, pueden provocar contaminación de los tanques, presentan una baja estabilidad, tienden a polimerizar formando gomas y otros productos no deseados, provocan ensuciamiento, ensuciando de esta manera los filtros y se disuelven en el aceite lubricante. Por estos motivos, diversas compañías de automóviles no recomiendan la utilización de EMAG en sus motores. Lo anterior resulta en que la posibilidad de utilizar EMAG se limita a una cantidad máxima de manera que no satisfaga los estándares requeridos por la directiva nº 2009/28/CE (RED) para el fomento de la utilización de energía procedente de fuentes renovables y la Directiva nº 2009/30/CE (FQD) de calidad del producto.

Por lo tanto, existe la necesidad de producir componentes de mayor calidad para diésel de origen biológico y en consecuencia de incrementar la producción de diésel de origen biológico, en tiempos cortos, en particular utilizando tecnologías que producen componentes de calidad más alta. Por lo tanto, se requieren plantas dedicadas nuevas para satisfacer la necesidad de incremento de la capacidad de producción de componentes biológicos de alta calidad.

En vista de la construcción de nuevas plantas, que requiere tiempos largos y elevadas inversiones, principalmente para los reactores, los cuales deben funcionar con una elevada presión de hidrógeno, con compresores y otra maquinaria, y para la construcción de una planta de producción de hidrógeno, se percibe fuertemente una necesidad de encontrar soluciones alternativas que permitan el aprovechamiento de unidades de producción existentes mediante la conversión de plantas preexistentes, con la mínima invasividad y de la manera más económica posible.

Ahora se ha encontrado un método para transformar las unidades de hidrosulfuración en unidades de conversión de mezclas de origen biológico, basadas en triglicéridos, en componentes biológicos para combustibles, en particular para diésel y posiblemente para combustible para aeronaves, GLP y gasolina. El nuevo método se basa en variaciones apropiadas de la configuración de unidades ya existentes con la selección de equipos que puedan convertirse, antes bien que modificarse, y un número limitado de sustituciones y nuevas instalaciones. Este método resulta de particular interés en el actual contexto económico, que contempla una reducción de la demanda

de productos del petróleo y de los márgenes de las refinerías, permitiendo la modificación del ciclo de producción mediante la transformación de unidades de hidrodesulfuración ya existentes en refinerías e petróleo en unidades producción de mezclas de hidrocarburos que puedan utilizarse como combustibles a partir de mezclas de origen biológico.

5 Dicha conversión de mezclas de origen biológico en componentes biológicos consiste en la producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen triglicéridos, mediante su hidrodesoxigenación e isomerización. Dicha conversión se indica en lo sucesivo con la expresión "procedimiento de HDO/ISO". Por lo tanto, el procedimiento "HDO/ISO" se refiere a un procedimiento para producir, como producto principal, una fracción hidrocarburo que puede utilizarse como combustible diésel, o como componente de combustible diésel, partiendo de 10 una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácido graso y que posiblemente contiene ácidos grasos libres, que comprende las etapas siguientes:

1. Hidrodesoxigenación de la mezcla de origen biológico,
2. Hidroisomerización de la mezcla que resulta de la etapa (1), tras un posible tratamiento de purificación.

15 En dicho procedimiento de HDO/ISO, la mezcla de origen biológico es una mezcla de origen vegetal o animal, y los ésteres de ácido graso contenidos en la misma son triglicéridos de ácidos grasos, en los que la cadena hidrocarburo del ácido graso contiene entre 12 y 24 átomos de carbono y es mono- o poli-insaturado. Las mezclas de origen biológico pueden seleccionarse de entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o 20 mezclas de los mismos: los aceites o grasas vegetales, posiblemente derivados de plantas seleccionadas mediante manipulación genética, se seleccionan de entre los aceites de girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, mostaza, cacahuete, ricino, aceites de coco, aceites grasos contenido en la pulpa de los pinos (aceite de resina), aceites extraídos de algas marinas, aceites o grasas reciclados de la industria alimentaria y mezclas de los mismos, y los aceites o grasas animales se seleccionan de entre manteca, sebo, grasas lácteas, aceites o grasas 25 reciclados de la industria alimentaria y mezclas de los mismos.

En el procedimiento de HDO/ISO, la etapa de hidrodesoxigenación (HDO) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación que contiene un portador y uno o más metales seleccionados de entre los metales del grupo VIII y el grupo VIB. Preferentemente los catalizadores son previamente sulfurados, mediante técnicas conocidas. Con el fin de mantener el catalizador en forma sulfurada, el agente sulfurante, por ejemplo el dimetilsulfuro, se alimenta en continuo, simultáneamente a las cargas de alimentación, en un porcentaje de entre 0,02% y 0,5% en peso (140 a 3.400 ppm de S).

35 La etapa de hidrodesoxigenación (HDO) normalmente se lleva a cabo a una presión de entre 25 y 70 bar y a una temperatura de entre 240°C y 450°C.

En el procedimiento de HDO/ISO, la mezcla de origen biológico puede someterse a un pretratamiento antes de alimentarla a la etapa HDO (1), en la que dicho pretratamiento puede llevarse a cabo mediante absorción, tratamiento con resinas de intercambio iónico o lavados ácidos suaves.

40 La mezcla resultante de la etapa HDO (1) se somete a un tratamiento de purificación antes de someterla a hidroisomerización, en la que el tratamiento de purificación comprende una etapa de purificación y una etapa de lavado, en particular la mezcla resultante de la etapa (1) puede enviarse a un separador gas-líquido de alta presión con el fin de recuperar una fase gaseosa y una fase líquida.

45 La fase gaseosa, que contiene hidrógeno, agua, CO, CO₂, parafinas ligeras (C₄) y cantidades pequeñas de NH₃, PH₃ y H₂S, se somete a enfriamiento: con la condensación, se separan el agua y los hidrocarburos condensables, y la fase gaseosa remanente se purifica con el fin de obtener hidrógeno que puede reciclarse en la etapa de reacción (1). La fase líquida separada en el separador de alta presión, compuesta de una fracción hidrocarburo, que consiste esencialmente de parafinas líquidas con un número de átomos de carbono de entre 14 y 21, se alimenta a la etapa posterior de hidroisomerización (2).

50 La etapa de hidroisomerización (2) (ISO) puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 250°C y 450°C y a una presión de entre 25 y 70 bar.

55 Los catalizadores de isomerización que pueden utilizarse convenientemente son catalizadores que contienen metales del grupo VIII y un portador seleccionado, por ejemplo, de entre alúmina o sílice o silico-alúminas o zeolitas. El metal del grupo VIII preferentemente es Pt, Pd o Ni.

60 Según un aspecto particularmente preferente, según lo descrito en los documentos nº WO 2008/058664 y nº WO 2008/113492, se utiliza una composición catalítica Me/MSA en la etapa de isomerización, que comprende:

- a) un portador de naturaleza ácida (MSA) que comprende una silico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa con una proporción molar SiO₂/Al₂O₃ de entre 30 y 500, un área superior a 500 m²/g, un volumen de poro de entre 0,3 y 1,3 ml/g y un diámetro de poro medio inferior a 40 Å,

b) un componente metálico (Me) que comprende uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.

5 Las condiciones de funcionamiento, los catalizadores y aspectos preferentes de forma de realización particular del procedimiento de HDO/ISO son conocidos por el experto en la materia y se describen en las patentes EP nº 1.396.531, nº 1.728.844, nº 20884245, en los documentos nº WO 2008/058664 y nº WO 2008/113492, y en formas de realizaciones particulares y usos del procedimiento de HDO/ISO también se describen, por ejemplo, en los documentos nº WO 2009/039347, nº WO 2009/039335, nº WO 2009/039333 y nº WO 2009/158268: todos los aspectos, condiciones de funcionamiento y catalizadores descritos en dichos documentos pueden utilizarse para llevar a cabo el procedimiento de HDO/ISO en la unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico obtenidas mediante aplicación del método de reforma de unidades de hidrodesulfurización según la presente invención.

15 Según lo especificado anteriormente, un objetivo de la presente invención se refiere a un método para reformar una refinería, que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfurización, U1 y U2, en una biorrefinería que comprende una unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácido graso mediante hidrodesoxigenación e isomerización, en la que cada una de las unidades de hidrodesulfurización U1 y U2 comprende:

20 - un reactor de hidrodesulfurización, (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfurización,

- uno o más intercambiadores de calor entre las cargas de alimentación y el efluente del reactor,

25 - un sistema de calentamiento de las cargas de alimentación antes del reactor,

- una unidad de tratamiento de gases ácidos después del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, en la que dicha unidad se denomina T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,

30 y en la que dicho método comprende:

- instalar una línea L entre las unidades U1 y U2 que las conecta en serie,

35 - instalar una línea de reciclado del producto para la unidad U1 y posiblemente para la unidad U2,

- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A1 por un catalizador de hidrodesoxigenación,

- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A2 por un catalizador de isomerización,

40 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,

- sustituir el absorbente (B) en la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.

45 El término "refinería" normalmente se refiere a un complejo de plantas industriales en el que se lleva a cabo el refinado de aceite, aceites minerales o productos en bruto originados en el petróleo. El refinado se orienta principalmente a la producción de combustibles. Normalmente se hace referencia a dicha refinería como refinería convencional.

50 El término "biorrefinería" se refiere a un complejo de plantas industriales en las que se tratan materias primas de origen biológico, tales como, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales, aceites de cocina usados, con el fin de obtener combustibles. Los combustibles obtenidos de esta manera generalmente se denominan biocombustibles.

55 Las fracciones hidrocarburo que pueden obtenerse de la biorrefinería resultantes de aplicar el método según la presente invención son combustibles o componentes de combustible, en particular GLP, queroseno, diésel y nafta.

El sistema de calentamiento de la carga de alimentación antes del reactor en lo sucesivo se denomina F1 para la unidad U1 y F2 para la unidad U2.

60 Las nuevas líneas de reciclado de producto instaladas en la unidad U1 y posiblemente en la unidad U2 en lo sucesivo se denominan R1 para la unidad U1 y R2 para la unidad U2.

Una línea de derivación de un aparato se refiere a una línea que pasa en torno a dicho aparato de manera que, en consecuencia, dicho aparato ya no se utiliza.

65 En particular, la línea de derivación X pasa en torno a la unidad T2 que, por lo tanto, ya no se utiliza.

Las dos unidades de hidrodesulfurización a las que se aplica el método de la presente invención pueden ser unidades de hidrodesulfurización utilizadas en paralelo en los esquemas de refinería comunes.

5 El sistema de calentamiento de la carga de alimentación y el intercambiador de calor entre carga de alimentación y efluente son diferentes entre sí.

10 La producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácido graso mediante su hidrodesoxigenación e isomerización corresponden al "procedimiento de HDO/ISO" previamente descrito y a todas las formas de realización particulares descritas y conocidas por el experto en la materia. La unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácido graso mediante su hidrodesoxigenación e isomerización en lo sucesivo en la presente memoria se denomina "unidad de HDO/ISO". El término "unidad" se refiere a la combinación de aparatos para la forma de realización de un procedimiento o tratamiento.

15 Todas las unidades de desulfurización que pueden utilizarse para el método de la presente invención son unidades conocidas por el experto en la materia: dichas unidades de desulfurización comprenden el reactor de hidrodesulfurización que contiene el catalizador de hidrodesulfurización, uno o más intercambiadores de calor entre carga de alimentación y efluente, un sistema de calentamiento del flujo en la entrada del reactor, una unidad de tratamiento de gases ácidos después del reactor, que contiene un absorbente específico para H₂S.

20 Tal como es conocido por el experto en la materia, el reactor de hidrodesulfurización normalmente está realizado en acero de bajo contenido en carbono (por ejemplo 1¼ Cr-½ Mo, 2¼ Cr-1 Mo) con respecto a la camisa del reactor, con un revestimiento interior de acero inoxidable del tipo 321 SS, 347 SS. El interior del reactor generalmente está realizado en acero inoxidable del tipo 321 SS, según lo propuesto en el estándar API 941-2004. Los reactores de hidrodesulfurización que pueden utilizarse y sus configuraciones son bien conocidas por el experto en la materia y se describen en, por ejemplo, Handbook of Petroleum Refining Processes, Robert A. Meyers.

25 Los catalizadores de desulfurización son bien conocidos por el experto en la materia y pueden seleccionarse de entre los catalizadores de hidrogenación que contienen un portador, normalmente alúmina, y uno o más metales seleccionados de entre los metales del grupo VIII y el grupo VIB, por ejemplo CoMo/alúmina, CoMo-NiMo/alúmina, y se indican en, por ejemplo, "Petroleum Refining: Technology and Economics", de James H. Gary, Glenn E. Handwerk, y en "Hydrotreating and hydrocracking fundamentals", P.R. Robinson, G.E. Dolbear.

30 El intercambiador de calor del tren de intercambio de carga de alimentación-efluente utilizado en una unidad de desulfurización normalmente está realizado en acero de bajo contenido en carbono (1 Cr-½ Mo) con un posible revestimiento interior de acero inoxidable (347 SS) o totalmente de acero inoxidable (347 SS, 321 SS), para intercambiadores de carga de alimentación-efluente a alta temperatura, mientras que está realizado en acero al carbono (CS o KCS) simple o endurecido en trabajo para intercambiadores que operan a temperaturas más bajas. Dichos intercambiadores de calor permiten el intercambio de calor entre carga de alimentación al reactor y su efluente. Los sistemas de calentamiento situados antes del reactor de hidrodesulfurización y que funcionan sobre la carga de alimentación al reactor pueden seleccionarse de entre los hornos de fuego directo e intercambiadores de calor. Preferentemente se utiliza un horno que comprende una sección radiante y posiblemente una sección de convección.

35 Puede encontrarse la descripción de sistemas de calentamiento y en particular hornos, y sus configuraciones y producción adecuadas para las unidades de hidrodesulfurización, en, por ejemplo, "Handbook of Petroleum Processing", editado por David S.J. Jones y Peter P. Pujadó.

40 Las unidades de tratamiento de gases ácidos adecuadas para la utilización en unidades de hidrodesulfurización, sus configuraciones y absorbentes específicos para la absorción de H₂S son bien conocidos por el experto en la materia y se describen en, por ejemplo, Selecting Amines for Sweetening Units, Polasek J. (Bryan Research & Engineering) y Bullin J.A. (Texas A&M University), Gas Processors Association Regional Meeting, sept. de 1994.

45 Una unidad de tratamiento de gases ácidos se refiere a un sistema en el que se separan uno o más gases de naturaleza ácida a partir de una mezcla gaseosa que los contiene mediante absorción con un absorbente y se recuperan mediante regeneración del absorbente.

50 Los absorbentes que pueden utilizarse son, por ejemplo, solventes, preferentemente del tipo alcohol-amina, por ejemplo MDEA (metil-dietanol-amina) o DEA (dietanolamina).

55 Una o más unidades de recuperación de azufre que pueden utilizarse en el método de la presente invención también se encuentran presentes normalmente en las refinerías, tal como se indica en mayor detalle posteriormente en la presente memoria. Dichas unidades de recuperación de azufre son bien conocidas por el experto en la materia y comprenden una sección primaria de recuperación de azufre, del tipo Claus, y posiblemente una sección de tratamiento de gas de cola adecuada para incrementar la conversión en azufre. En particular, una unidad de

recuperación de azufre del tipo Claus está compuesta de una primera etapa de reacción térmica, que consiste de un horno en el que se queman los gases ácidos a temperaturas superiores a 1.500°C y en el que tiene lugar la reacción de Claus ($3\text{H}_2\text{S} + (3/2)\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$), que convierte aproximadamente 70% en peso de azufre en la entrada de la unidad, seguido de una sección catalítica, que consiste de dos o más reactores catalíticos que contienen un lecho de alúmina, en el que parte del H_2S no reaccionado se convierte en azufre elemental, alternado por un enfriamiento intermedio adecuado para condensar el azufre producido. Una unidad de Claus formada de esta manera consigue una recuperación de aproximadamente 96% a 98% en peso del azufre en la entrada. Dicha unidad de Claus y los catalizadores utilizados en la misma son bien conocidos por el experto en la materia y se indican en, por ejemplo, Fundamental and Practical Aspects of the Claus Sulfur Recovery Process, P.D. Clark, N.I. Dowling y M. Huang, Alberta Sulfur Research Ltd., Calgary, Alberta, Canada.

En el método de la presente invención, la sustitución del catalizador de hidrosulfurización en el interior de los reactores A1 y A2 con catalizadores de HDO e ISO, respectivamente, no supone ninguna dificultad particular y puede llevarse a cabo fácilmente. Dichos catalizadores de HDO e ISO pueden seleccionarse de entre catalizadores conocidos de hidrosulfurización e isomerización, en particular los indicados anteriormente.

Las unidades U1 y U2 también contienen preferentemente líneas de reciclado de hidrógeno, y los compresores correspondientes, que conectan las unidades de tratamiento de gases ácidos situadas después de los reactores, a los mismos reactores. Dichas líneas, y los compresores correspondientes, son reutilizados con el mismo fin en la unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico obtenidas mediante el método de reforma de la presente invención.

Un aspecto particularmente preferente se refiere a un método según la presente invención que funciona adicionalmente reciclando el H_2S formado mediante la etapa de HDO, tras recuperarlo del absorbente (B) de T1. El H_2S se forma mediante descomposición de los agentes sulfurantes alimentados al reactor de HDO A1 para el mantenimiento del catalizador de hidrosulfurización en su forma sulfurada, es decir, la forma activa. En la etapa de HDO, también se forma CO_2 mediante descarboxilación de los ésteres de ácido graso.

Tal como se indica adicionalmente después en la presente memoria, con el fin de separar el H_2S , la mezcla de CO_2 y H_2S formada durante la etapa de HDO debe recuperarse del absorbente de T1 y, tras separar el H_2S del CO_2 , mediante dos etapas adicionales de absorción/regeneración, llevadas a cabo en una unidad de tratamiento adicional de gases ácidos, denominada T3, se recicla el flujo resultante de H_2S de la sección de HDO como agente sulfurante del catalizador del reactor A1, preferentemente enviándolo al compresor K1 de la línea de reciclado de hidrógeno de la unidad U1 mediante una nueva línea R3 instalada a tal fin.

En particular, la línea R3 se conecta a la succión de dicho compresor K1.

Por lo tanto, según un aspecto preferente, el método de la presente invención comprende además la adición de dicha unidad adicional de tratamiento de gases ácidos T3, después de la unidad T1 y conectada a dicha unidad T1, en la que pueden llevarse a cabo las dos etapas adicionales anteriormente indicadas de absorción/regeneración, y la instalación de dicha nueva línea de reciclado de H_2S entre la unidad T3 y la sección de HDO, preferentemente en la etapa de succión del compresor K1 que está situada en la línea de reciclado de hidrógeno de la unidad U1. La unidad T3 contiene dos áreas de absorción que contienen, cada una, un absorbente específico de H_2S .

Mediante la aplicación según el método de la presente invención, dichas modificaciones adicionales al sistema que comprende las unidades U1 y U2, se alcanza el objetivo de reciclar el H_2S al reactor de HDO A1 con el fin de mantener el catalizador en su forma sulfurada, garantizando su actividad sin necesidad de alimentar otros agentes sulfurantes, del tipo DMDS, o en cualquier caso alimentando dichos agentes sulfurantes en una cantidad más limitada.

Una ventaja adicional de dicho reciclado del H_2S radica en la reducción sustancial de las emisiones de gases ácidos, que se reducen a sólo CO_2 , y que en consecuencia no necesitan tratarse en la planta de Claus, que no resulta estrictamente necesaria a menos que existan otras fuentes de H_2S , sino que pueden enviarse directamente al grupo térmico de combustión final de la unidad de recuperación de azufre.

Según lo especificado anteriormente, un aspecto preferente de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para reformar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrosulfuración, U1 y U2, en una biorrefinería que contiene una unidad de HDO/ISO que comprende una sección de hidrosulfuración HDO y una sección de isomerización ISO,

en la que cada una de las unidades de hidrosulfuración, U1 y U2, comprende:

- un reactor de hidrosulfuración (A1) para la unidad U1 y (A) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrosulfuración,
- uno o más intercambiadores de calor entre la carga de alimentación y el efluente del reactor,

- un sistema de calentamiento de la carga de alimentación antes del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos antes del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, en el que dicha unidad se denomina T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,

y en el que dicho método comprende:

- instalar una línea L entre las unidades U1 y U2 que las conecta en serie,
- instalar una línea de reciclado del producto para la unidad U1 y posiblemente para la unidad U2,
- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A1 por un catalizador de hidrodesoxigenación,
- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A2 por un catalizador de isomerización,
- instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,
- sustituir el absorbente (B) en la unidad de tratamiento de gases ácidos por un absorbente específico para CO₂ y H₂S,
- instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 después de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 para separar el H₂S,
- reciclar el H₂S al reactor A1.

El flujo de H₂S a la salida de T3 puede alcanzar el reactor A1 mediante una nueva línea que se encuentra conectada en cualquier punto de la unidad U1 adecuada para tal fin.

Según lo especificado anteriormente, un aspecto particularmente preferente de la presente invención se refiere a un método para reformar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfurización, U1 y U2, en una biorrefinería que contiene una unidad de HDO/ISO, en el que cada una de las unidades de hidrodesulfurización U1 y U2 comprende:

- un reactor de hidrodesulfurización (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfurización,
- uno o más intercambiadores de calor entre la carga de alimentación y el efluente del reactor,
- un sistema de calentamiento de la carga de alimentación antes del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos después del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, en el que dichas unidades se denominan T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,
- una línea de reciclado de hidrógeno y un compresor en dicha línea, en el que dicho compresor se denomina K1 para la unidad U1 y K2 para la unidad U2,

y en el que dicho método comprende:

- instalar una línea L entre las unidades U1 y U2 que las conecta en serie,
- instalar una línea de reciclado del producto para la unidad U1 y posiblemente para la unidad U2,
- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A1 por un catalizador de hidrodesoxigenación,
- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A2 por un catalizador de isomerización,
- instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,
- sustituir el absorbente (B) en la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 por un absorbente específico para CO₂ y H₂S,
- instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 después de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1,
- instalar una línea de reciclado R3 de H₂S de la unidad T3 al compresor K1 de la línea de reciclado de hidrógeno de la unidad U1, preferentemente a la succión del compresor K1.

Tal como se ha especificado anteriormente, en las refinerías normalmente se encuentran presentes una o más unidades de recuperación de azufre. Estas unidades de recuperación de azufre son bien conocidas por el experto en la materia y ya han sido descritas. En particular, las unidades de recuperación de azufre del tipo Claus preferentemente se utilizan en refinerías. Este tipo de unidad ya ha sido descrito previamente y, tal como ya se ha especificado, comprende sustancialmente una sección de reacción térmica y una sección catalítica.

Un aspecto adicional particularmente preferente se refiere a un método según la presente invención en el que la unidad U1 se conecta con una unidad de recuperación de azufre, preferentemente una unidad Claus, mediante la instalación de una línea de derivación de la sección térmica de dicha unidad de recuperación de azufre, y la sustitución del catalizador del primer reactor de la sección catalítica por un catalizador redox selectivo en frío capaz de convertir H₂S en azufre líquido. Los catalizadores adecuados para este fin pueden seleccionarse de entre los óxidos de metales del grupo VIB en combinación con metales de transición del grupo VIII y se describen en, por ejemplo, la patente US nº 6.372.193 y en los documentos citados en la misma.

Un aspecto adicional de la presente invención es la instalación de un tambor regulador (S) antes de cada uno de los reactores A1 y A2.

Las unidades de hidrosulfurización pueden contener, además de lo ya indicado anteriormente:

- una línea para la alimentación de hidrógeno de reposición posiblemente después de mezclarlo con hidrógeno reciclado, a cada uno de los reactores (A1) y (A2), en la que dicha línea puede derivar, por ejemplo, de la red de hidrógeno de la refinería o directamente de una unidad de reformado,
- una unidad de fraccionamiento de los productos obtenidos, una unidad de separación/lavado de gases, particularmente gas combustible y gas rico en propano que se forma durante el procedimiento, después de cada uno de los reactores (A1) y (A2),

en el que la totalidad de dichos equipos se mantiene sin modificación, no se someten a cambios o modificaciones debidos al método de transformación de la presente invención y se reutilizan sin modificación, incluyéndolos también de esta manera en la unidad de producción de fracciones hidrocarburo procedentes de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácido graso mediante su hidrosulfurización e isomerización, como resulta dicha unidad tras la aplicación del método de transformación de la presente invención.

Tal como se ha especificado anteriormente, pueden encontrarse líneas de conexión entre una unidad de reformado y cada uno de los reactores (A1) y (A2), ya que la unidad de reformado se encuentra presente normalmente en una refinería conjuntamente con la unidad de desulfurización. Dichas líneas, denominadas (LH1) y (LH2), permiten que el hidrógeno formado en la unidad de reformado como producto secundario, sea utilizado. Por lo tanto, tanto si es una unidad de reformado catalítica como una unidad de reformado de vapor, dichas líneas pueden formar parte, sin modificación, de la unidad de producción de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico y pueden utilizarse sin someterlas a ninguna modificación.

La reforma de una refinería que contiene unidades de hidrosulfurización mediante las operaciones indicadas anteriormente permite obtener, con un mínimo de intervenciones, tiempos y costes, una biorrefinería que contiene una unidad de transformación de mezclas que contienen ésteres de ácidos grasos en mezclas de hidrocarburos que pueden utilizarse como diésel y componentes de diésel mediante un procedimiento que comprende una etapa de hidrosulfurización y una etapa de isomerización.

En particular, para llevar a cabo el procedimiento de HDO/ISO previamente descrito, la etapa de hidrosulfurización (HDO) se lleva a cabo en uno de los reactores de hidrosulfurización, el reactor (A1), en el que la estructura de los triglicéridos contenidos en la mezcla de origen biológico se transforma en compuestos parafínicos con la producción simultánea de propano, CO₂ y agua. Debido a que la reacción de HDO es exotérmica, la exotermicidad se controla mediante un reciclado adecuado del producto, realizado mediante una nueva línea (R1) introducida después del reactor: el reciclado de producto, mediante un efecto de dilución, controla el incremento de la temperatura en el mismo reactor. La exotermicidad también puede controlarse mediante el enfriamiento directo con hidrógeno, el cual puede encontrarse ya normalmente presente en las unidades de hidrosulfurización, alternando con los diversos lechos catalíticos. La nueva línea de reciclado del producto de reacción (R1) permite un caudal igual a incluso el doble del de la carga de alimentación nueva introducida en el reactor.

Puede introducirse adicionalmente un tambor regulador (S) antes del reactor utilizado para la etapa de hidrosulfurización y antes del reactor utilizado para la etapa de isomerización (ISO): dicho tambor presenta el propósito de igualar la carga de alimentación, que consiste de carga de alimentación nueva más producto reciclado reaccionado.

El reactor utilizado para llevar a cabo la etapa de HDO, que deriva, mediante el método de la presente invención, de una unidad de hidrosulfurización preexistente, puede no presentar una metalurgia adecuada para garantizar su

utilización en presencia de concentraciones elevadas de ácidos grasos libres en la carga de alimentación que consiste de una mezcla de aceites vegetales. Los reactores de las unidades de HDO/ISO construidas específicamente con este fin de hecho están realizados en acero inoxidable (316 SS, 317 SS) para permitir que traten un contenido de ácidos grasos libres de hasta 20% en peso de la carga de alimentación. El reactor de desulfurización, producido con la metalurgia típica indicada anteriormente, puede utilizarse en cualquier caso para el tratamiento de mezclas de origen biológico disponibles normalmente en el mercado, que contienen ácidos grasos libres en una cantidad no superior al umbral de seguridad de 1.000 ppm en peso. En el caso de que resulte conveniente utilizar mezclas de origen biológico con un contenido de ácidos grasos superior a dicho umbral, puede llevarse a cabo posiblemente un pretratamiento de la carga de alimentación que resulte adecuado para reducir dicho contenido. En el caso de que se utilice dicho tratamiento, se añade antes de la unidad A1 una unidad de pretratamiento de la carga de alimentación, con el fin de reducir su contenido de ácidos grasos libres.

El producto hidrocarburo resultante de la etapa de HDO se alimenta mediante la nueva línea de conexión (L) a la sección de isomerización, en la que tiene lugar la etapa de isomerización, en el reactor A2, con posible reciclado del producto de isomerización al mismo reactor A2, mediante una nueva línea (R2), con el fin de garantizar la humectabilidad del catalizador, permitiendo también de esta manera la utilización de una cantidad reducida de carga de alimentación nueva.

Tal como se ha especificado anteriormente, cada una de dichas unidades de desulfurización a las que se aplica el método de reforma de la presente invención contiene una unidad de tratamiento de gases ácidos, en lo sucesivo en la presente memoria denominada unidad de lavado de gases ácidos, que normalmente funciona después de un separador de alta presión, situado en el efluente del reactor, la función del cual es purificar el hidrógeno que sale del reactor, mediante separación del H₂S formado durante la hidrodeshidrosulfurización, antes del reciclado de dicho hidrógeno. Además, la unidad de desulfurización normalmente contiene un separador de baja presión en el que el gas combustible (GC) se separa, que contiene metano, etano y H₂S, mientras que la fracción líquida se envía a una columna de despojamiento, adecuada para separar los GLP y naftas en la cabeza y gasoil desulfurizado en el fondo de la columna. Normalmente se inserta un secador de vacío en la línea del producto desulfurizado para eliminar posibles trazas de agua presentes en el producto, antes de enviarlo para su almacenamiento. Según el método de la presente invención, la nueva línea de conexión (L) instalada entre las dos unidades U1 y U2, preferentemente se inserta después de dicha unidad de secado, en caso de encontrarse presente en la unidad U1, o se inserta después de la columna de despojamiento de la unidad U1.

Tal como se ha indicado anteriormente, dichos separadores de alta presión y de baja presión, dicha columna de despojamiento y dicho posible secador se mantienen sin modificación, no se someten a ningún cambio o modificación debido al método de transformación de la presente invención y se reutilizan sin modificación, pudiendo también de esta manera ser una parte de la unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácido graso mediante su hidrodeshidroxigenación e isomerización, como resulta dicha unidad tras la aplicación del método de transformación de la presente invención.

Debido a la diferente naturaleza de los gases que salen del reactor de hidrodeshidroxigenación con respecto a los generados por la hidrodeshidrosulfurización, para los que se ha diseñado la unidad de tratamiento de gases ácidos, en lo sucesivo también denominada unidad de lavado de gases ácidos, según el método de la presente invención, el absorbente utilizado en la unidad de tratamiento de gases ácidos debe ser sustituido: el gases que sale del reactor en el que se lleve a cabo la etapa de HDO, de hecho, contiene principalmente H₂, H₂S y CO₂, con una proporción de aproximadamente 1% a 5% en peso de H₂S con respecto al total de H₂S y CO₂, mientras que en el caso de hidrodeshidrosulfurización preexistente, el gas que sale del reactor contenía principalmente H₂ y H₂S, con un contenido elevado de H₂S, resultante del contenido de azufre de la materia prima alimentada a la refinería.

Por lo tanto, la unidad de tratamiento de gases ácidos contiene un absorbente (B) específico para H₂S, normalmente una amina selectiva para H₂S. En la configuración derivada del método de la presente invención, debido a que el reactor antes de dicha unidad de separación de gases ácidos se utiliza para la hidrodeshidroxigenación de mezclas que contienen ésteres de ácidos grasos, el producto secundario gaseoso a partir del cual debe purificarse el hidrógeno antes de reciclarlo al reactor de HDO, es principalmente CO₂, mezclado con cantidades menores de H₂S, debido a la sulfuración continua del catalizador de HDO.

La naturaleza, composición y caudal variables de los gases que salen del reactor de HDO pueden procesarse en la unidad de tratamiento de gases ácidos preexistente mediante la simple sustitución del absorbente preexistente adecuado para la absorción de H₂S por un absorbente selectivo para tanto CO₂ como H₂S.

Según el método objeto de la invención, por lo tanto, el absorbente (B) de T1 es sustituido por un absorbente adecuado para absorber tanto CO₂ como H₂S, el hidrógeno purificado es realimentado al reactor y la mezcla gaseosa que contiene principalmente CO₂ y H₂S (este último en una cantidad normalmente comprendida entre 1% y 5% con respecto a la suma de CO₂ y H₂S) se recupera del absorbente utilizado mediante una columna de regeneración, formando parte dicha columna del sistema de tratamiento de gases ácidos preexistente.

Los absorbentes adecuados para la absorción de CO₂ y H₂S, en las proporcionadas indicadas anteriormente, y que pueden utilizarse en el método de la presente invención, son bien conocidos por el experto en la materia. Según un aspecto preferente, se utilizan aminas disponibles en el mercado, producidas por DOW y BASF, y preferentemente metildietanolamina (MDEA) con promotores o activados. Dichas aminas se describen en, por ejemplo, la patente US n° 6.337.059. Las aminas adecuadas para la utilización en el presente invención, producidas por DOW, son, por ejemplo, las de la serie UCARSOL™ AP, tales como, por ejemplo, AP802, AP804, AP806, AP810 y AP814, y preferentemente UCARSOL™ AP solvente 810.

La mezcla de CO₂ y H₂S se recupera de dichos absorbentes mediante regeneración del absorbente, particularmente en el caso de un solvente amina, en una columna de destilación con rehervidor, operando a baja presión. Se eliminan otras impurezas que pueden encontrarse presentes en los gases que salen del reactor de HDO mediante el mismo tratamiento indicado anteriormente.

Según otro aspecto preferente de la presente invención, el H₂S presente en el gas que sale del primer reactor, A1, puede concentrarse adicionalmente con el fin de realimentarlo a dicho reactor de HDO A1 para mantener el catalizador en forma sulfurada, garantizando su actividad. Según dicho aspecto preferente, el método de la presente invención comprende la instalación de una unidad de tratamiento de gases ácidos adicional T3, después de la unidad de tratamiento T1, en la que se llevan a cabo dos etapas adicionales, cada una de las cuales comprende la absorción de un solvente específico, selectivo para H₂S, y la regeneración correspondiente. Dichas etapas resultan adecuadas para separar el H₂S del CO₂, presente en el flujo de gas ácido obtenido de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 de la unidad U1, con el fin de obtener un flujo de H₂S concentrado que será realimentado al reactor de desoxigenación A1 mediante la nueva línea R3 indicada anteriormente, que conecta T3 con la sección de HDO, preferentemente con el compresor K1 de la línea de reciclado de hidrógeno, y en particular con la succión del compresor K1.

Los absorbentes adecuados para la absorción de H₂S solo, los cuales pueden utilizarse en el método de la presente invención para la unidad T3, son bien conocidos por el experto en la materia. Según un aspecto preferente, se utilizan las aminas disponibles en el mercado, producidas por DOW y BASF, y preferentemente metildietanolamina (MDEA) con promotores o activada. Las aminas adecuadas, producidas por DOW, son, por ejemplo, las de la serie UCARSOL™ HS, tales como, por ejemplo HS101, HS102, HS103, HS104, HS115, y preferentemente UCARSOL™ HS solvente 102.

En el método de la presente invención, tal como se ha indicado anteriormente, la utilización de la sección de absorción de gases ácidos T2 instalada en el gas reciclado, no resulta necesaria en la sección de ISO, y con este fin se instala la línea de derivación X. Por lo tanto, T2 puede ser posiblemente reutilizado para una de las dos etapas de separación adicionales que resultan necesarias para separar el H₂S del CO₂ indicadas anteriormente. La utilización de T2 no resulta necesaria ya que el flujo que sale del reactor A2 no contiene H₂S.

A continuación se recupera el CO₂ de la cabeza de las dos columnas de absorción y se envía al grupo térmico de combustión final de la planta de recuperación de azufre (de tipo Claus), normalmente presente en las refinerías, o a cualquier horno de refinería previamente equipado con conductos específicos en diversos quemadores para la introducción de dicho flujo.

Según otro aspecto del método de la presente invención, la refinería en la que se aplica dicho método de la presente invención, está equipada con una unidad de recuperación de azufre, en la que dicha unidad ha sido previamente descrita y preferentemente es una unidad Claus, que puede utilizarse, según el método de la presente invención, para tratar la mezcla gaseosa de CO₂/H₂S que sale de la unidad de tratamiento de gases ácidos según dos posibles modos, un modo operativo tradicional y un modo operativo modificado.

El modo operativo tradicional, conocido por el experto en la materia, y de acuerdo con lo descrito previamente e indicado en la obra Fundamental and Practical Aspects of the Claus Sulfur Recovery Process, P.D. Clark, N.I. Dowling y M. Huang, Alberta Sulfur Research Ltd., Calgary, Alberta, Canadá, se utiliza en el caso de que, en la refinería en la que se encuentran presentes las unidades de hidrodesulfurización U1 y U2, existan otras fuentes de H₂S de manera que la contribución del procedimiento de HDO/ISO se considera despreciable (por ejemplo los hidrocraqueadores u otras hidrodesulfurizaciones de fracciones hidrocarburo). Durante el funcionamiento según este modo, la mezcla de CO₂/H₂S se alimenta a la unidad de recuperación de azufre, conjuntamente con el H₂S derivado de otras fuentes, en la que dicha unidad de recuperación de azufre se utiliza sin modificación, es decir, sin someterla a ninguna modificación. Según este modo, el método de la presente invención comprende instalar una línea de conexión entre T1 y la unidad de recuperación de azufre.

El modo operativo modificado resulta adecuado para tratar cantidades pequeñas de gas ácido con un contenido de H₂S extremadamente bajo, tal como cuando no existen otras fuentes significativas de H₂S adicionales al procedimiento de HDO/ISO. Este modo preferentemente utiliza una unidad de tipo Claus y se lleva a cabo mediante la instalación, desde la unidad T1, de una línea de derivación de la sección caliente en la unidad Claus (horno) y mediante sustitución del catalizador del primero de los reactores Claus de la unidad de recuperación de azufre por un catalizador adecuado para el tratamiento de flujos gaseosos en los que se encuentra presente H₂S a una

concentración más baja que 30% molar. Dicho catalizador puede seleccionarse, por ejemplo, de entre los óxidos de metales del grupo VIB en combinación con metales de transición del grupo VIII y se describen en, por ejemplo, la patente US nº 6.372.193 y en los documentos citados en la misma.

- 5 En este caso, la unidad para el tratamiento de gas de cola posiblemente presente, continúa funcionando para garantizar una reducción adicional de las emisiones de SO₂.

La recuperación de azufre se completa mediante la condensación del azufre líquido en los tanques de recolección normalmente incluidos en una unidad de recuperación de azufre.

- 10 El hidrógeno necesario para la unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico, que contienen ésteres de ácidos grasos, mediante su hidrodeshidrogenación e isomerización, comprende hidrógeno reciclado y un flujo de hidrógeno de reposición, preferentemente mezclado con hidrógeno reciclado y alimentado a los reactores A1 y A2 utilizados para la etapa de HDO y la etapa de ISO. Dicho hidrógeno de reposición puede ser suministrado, tal como se ha indicado anteriormente, por unidades de reformado normalmente ya presentes en las refinerías. En particular, puede alimentarse nafta pesada (PE 80°C a 160°C) a una unidad de reformado catalítico.

- 20 Las condiciones de la reacción de reformado difieren según el tipo de unidad instalada: para las unidades de reformado semiregenerativo, la presión de funcionamiento es de 16 a 28 barg con un catalizador de platino-renio y una proporción H/C<4; para las unidades de reformado de nueva generación continuas, la presión de funcionamiento es de entre 2,5 y 5 barg con un catalizador de platino-estaño y una H/C<3; el producto deseado es el reformado, una gasolina base con un número de octanos elevado (98-101), con la formación simultánea de H₂.

- 25 Se alimentan el gas natural, el gas combustible, los GLP o la nafta virgen a la unidad de reformado de vapor; la reacción de reformado de vapor tiene lugar con un catalizador de níquel sobre alúmina a temperaturas elevadas, de entre 750°C y 900°C, y una presión de funcionamiento de entre 20 y 40 barg. El producto deseado es H₂.

- 30 El hidrógeno derivado del reformado seguidamente puede alimentarse a los reactores (A1) y (A2) mediante líneas preexistentes o líneas específicas instaladas a tal fin, indicadas respectivamente como LH1, en el reactor de hidrodeshidrogenación A1, y LH2, en el reactor de isomerización A2, y posiblemente después de la purificación y concentración del flujo de hidrógeno mediante un sistema PSA. Esta configuración permite obtener una alimentación de hidrógeno separada y autónoma para cada reactor, mejorando de esta manera la flexibilidad y operabilidad de las plantas. Este aspecto representa una mejora con respecto a los procedimientos normales de hidrodeshidrogenación de aceites vegetales, que contempla un único circuito de hidrógeno para los dos reactores. El sistema de adsorción por variación de presión (PSA, por sus siglas en inglés), en caso de hallarse presente, utiliza, por ejemplo, una serie de lechos rellenos con material adsorbente, típicamente una zeolita. El flujo de gas rico en hidrógeno fluye por el lecho, los productos gaseosos resultan adsorbidos y, debido a que el hidrógeno presenta una menor tendencia a ser adsorbido, se obtiene un flujo de hidrógeno puro en la salida de la unidad PSA. La regeneración del lecho adsorbente debe realizarse cíclicamente mediante despresurización.

- 45 Puede añadirse adicionalmente un sistema de purificación de la carga de alimentación de origen biológico a la unidad de producción de fracciones hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico, que contienen ésteres de ácidos grasos, mediante su hidrodeshidrogenación e isomerización, obtenidos mediante el método de transformación de la unidad de hidrodeshidrosulfuración de la presente invención.

- 50 Dicho sistema de purificación se sitúa antes del reactor (A1) en el que se lleva a cabo la etapa de HDO y comprende una unidad de desgomado, decoloración, desacidificación y desodorización. El propósito de este sistema es eliminar las impurezas que pueden envenenar el catalizador de HDO, tales como metales (P, Fe, Ca, Mg, K, Na) y nitrógeno, y reducir el contenido de ácidos grasos libres.

- 55 La figura 1 muestra un ejemplo de esquema referido a la unidad de HDO/ISO que deriva del método de reforma de la presente invención. Las partes y líneas discontinuas corresponden a las nuevas instalaciones según el método de la presente invención, mientras que las partes y líneas continuas corresponden a los equipos de hidrodeshidrosulfuración preexistentes.

- 60 En particular, en la figura 1, la alimentación es la mezcla de origen biológico que se alimenta a la unidad de HDO/ISO, en la que dicha mezcla puede ser, por ejemplo, un aceite vegetal refinado, es decir, con un contenido de ácidos grasos no superior a 1.000 ppm en peso.

- 65 La carga de alimentación nueva de aceite vegetal se alimenta mediante la línea 1 al tambor regulador S1 tras mezclar con parte del producto de reacción que se recicla mediante la línea R1. Por lo tanto, la igualación de la carga de alimentación que está compuesta de alimentación nueva y la fracción de producto reciclado tiene lugar en S1.

La carga de alimentación que sale de S1 llega al intercambiador de efluente de alimentación E1 mediante la línea 2, en donde se encuentra situada la bomba P1.

5 El intercambiador de calor entre la carga de alimentación y el producto que sale del reactor A1 tiene lugar en E1. La carga de alimentación llega a la línea de alimentación de hidrógeno 4 mediante la línea 3, y la mezcla de hidrógeno y alimentación se introduce en el reactor A1 mediante la línea 5. El horno F1 que calienta la mezcla hasta la temperatura de reacción se encuentra situado en esta línea.

10 El producto de hidrodesoxigenación que sale del reactor llega al intercambiador E1 mediante la línea 6 y posteriormente llega al intercambiador de aire mediante la línea 7 y el separador de alta presión H1 mediante la línea 7a. La separación del agua SW, de la fracción hidrocarburo formada durante la etapa de hidrodesoxigenación y de la mezcla gaseosa que consiste principalmente de H₂, H₂S y CO₂ tiene lugar en dicho separador H1. La fracción hidrocarburo se envía mediante la línea 8 al separador de baja presión L1. La mezcla de H₂, H₂S y CO₂ se envía mediante la línea 9 a la unidad de tratamiento de gases ácidos T1. El CO₂ y H₂S son absorbidos en dicha unidad de gases ácidos T1 mediante un absorbente específico y dicho absorbente es regenerado. Por lo tanto, se obtiene un flujo de hidrógeno y un flujo de CO₂ y H₂S en la salida de la unidad T1. El flujo de hidrógeno llega a la línea 11 mediante la línea 10, que alimenta hidrógeno derivado de una fuente interna de la refinería, por ejemplo una unidad de reformado. Los compresores K1 y K2 se encuentran en la línea 10 y línea 11, respectivamente. El hidrógeno procede de la línea I, que representa la red de suministro de hidrógeno de la refinería. El flujo de hidrógeno resultante llega a la línea de alimentación 3 mediante la línea 4. Las líneas 4a y 4b se ramifican a partir de la línea 4, permitiendo que parte del hidrógeno se alimente a diferentes alturas del reactor, obteniendo también un efecto de enfriamiento. El flujo de CO₂ y H₂S en la salida de la unidad T1 alcanza la unidad de tratamiento de gases ácidos T3 mediante la línea 12.

25 La separación del CO₂ y el H₂S tiene lugar en dicha unidad de gases ácidos T3 mediante dos etapas de absorción con absorbentes específicos y regeneración respectiva. Por lo tanto, se obtiene un flujo de H₂S y un flujo de CO₂ a la salida de la unidad T3.

30 El flujo de H₂S que sale de T3 alcanza la succión del compresor K1 mediante la línea R3, en donde también llega el flujo de hidrógeno de la línea 10.

35 El flujo de CO₂ que sale de T3 se alimenta mediante la línea 13 al grupo de combustión térmica final de la planta Claus o se envía a uno de los hornos de refinería equipados convenientemente con conductos específicos para la introducción de dicho flujo.

40 Tiene lugar una separación adicional de agua SW en el separador de baja presión L1, conjuntamente con la separación de la mezcla de hidrocarburos del gas combustible (GC), que es extraído mediante la línea 41. A continuación, se envía la mezcla de hidrocarburos a la columna de fraccionamiento C1 mediante la línea 14, en la que se encuentra situado el intercambiador b.

45 En la cabeza de la columna de fraccionamiento la línea 29 lleva una mezcla de gas rico en propano y agua al condensador a1. Dicha mezcla se alimenta mediante la línea 30 a un acumulador M, en donde se lleva a cabo la separación del agua, del gas rico en propano, que es extraído mediante la línea 31 y del líquido utilizado como reflujo en la columna de fraccionamiento C1, mediante la línea 32 y la bomba P3. El gas rico en propano se denomina GLP, ya que cumple las especificaciones de GLP comercial tras un lavado con aminas no mostrado en la figura.

50 Se separa una fracción hidrocarburo que contiene sustancialmente parafinas lineales con un número de átomos de carbono que depende del tipo de alimentación utilizado, del fondo de la columna de fraccionamiento. Dicha fracción hidrocarburo llega al secador de vacío VI mediante la línea 15, en la que se encuentra situado el intercambiador c. El flujo de producto hidrocarburo que sale de VI pasa, mediante la línea 16, a la bomba d y después al intercambiador y por la línea 17, antes de ser parcialmente alimentado a la posterior sección de isomerización mediante la línea L y ser parcialmente reciclado a la alimentación mediante la línea R1.

55 El producto hidrocarburo de la sección de HDO que sale del intercambiador se alimenta mediante la línea L al tambor regulador S2. La línea de reciclado R2 del producto de isomerización se introduce en la línea L y se consigue la igualación de la alimentación en S2.

60 La alimentación que sale de S2 llega al intercambiador E2 mediante la línea 18, en la que se encuentra situada la bomba P2.

65 El intercambio de calor entre la alimentación y el producto que sale del reactor A2 tiene lugar en E2. La alimentación llega a la línea de alimentación de hidrógeno 20 mediante la línea 19, y la mezcla de hidrógeno y alimentación se alimenta mediante la línea 21 al reactor A2. El horno F2, que calienta la mezcla hasta la temperatura de reacción, se encuentra situado en dicha línea.

- 5 El producto de isomerización que sale del reactor A2 llega al intercambiador E2 mediante la línea 22 y posteriormente llega al intercambiador de aire a2 mediante la línea 23 y al separador de alta presión H2 mediante la línea 24. La separación del agua SW, de la fracción hidrocarburo isomerizada que se ha formado durante la e tapa de isomerización, y del hidrógeno tiene lugar en dicho separador H2. La fracción hidrocarburo se envía mediante la línea 25 al separador de baja presión L2. El flujo de hidrógeno sale del separador H2 mediante la línea 26 y dicha línea 26 une la línea X, la función de la cual es la derivación evitando la unidad de tratamiento de gases ácidos T2. T2 es parte de la unidad de hidrosulfurización que ha sido reformada y no se utiliza en la nueva unidad de HDO/ISO. Por lo tanto, la línea X permite que el flujo de hidrógeno no pase a través de T2 y une la línea 27, por la que el flujo de hidrógeno llega a la línea 28, que alimenta el hidrógeno derivado de una fuente interna de la refinería, por ejemplo una unidad de reformado. Los compresores K3 y K4 se encuentran presentes en las líneas 27 y 28, respectivamente. El flujo de hidrógeno resultante llega a la línea de alimentación 19 mediante la línea 20. La línea 20 origina las ramificaciones líneas 20a y 20b, que permiten que parte del hidrógeno se alimente a diferentes alturas del reactor de isomerización, consiguiendo también un efecto de enfriamiento directo.
- 10
- 15 Tiene lugar una separación adicional en el separador de baja presión L2, del agua SW procedente de la mezcla de hidrocarburos isomerizados y del gas combustible (GC) que se extrae mediante la línea 33. La mezcla de hidrocarburos isomerizados seguidamente se envía a la columna de fraccionamiento C2 mediante la línea 34, en la que se encuentra situado el intercambiador b2. Se separa una fracción de hidrocarburos isomerizados del fondo de la columna de fraccionamiento. Dicha fracción hidrocarburo llega al secador de vacío V2 mediante la línea 35, en la que se encuentra situado el intercambiador s. El flujo de producto hidrocarburo isomerizado se alimenta, mediante la línea 36, a la bomba P3. El flujo que sale del a bomba se recupera parcialmente y se recicla parcialmente mediante la línea R2 a la línea L. El producto recuperado es un diésel de alta calidad de origen biológico (diésel verde).
- 20
- 25 En la cabeza de la columna de fraccionamiento C2, la línea 37 lleva una mezcla de gas combustible y nafta hasta el intercambiador a3. Se alimenta dicha mezcla mediante la línea 38 a una acumulador M1. Se separa el gas combustible de la nafta en dicho acumulador M1. El gas combustible es extraído por la línea 39, que se une a la línea 25.
- 30 La nafta es parcialmente reciclada, mediante la línea 40, en la que se encuentra situada la bomba P4, a la columna de fraccionamiento C2 (línea 40a) y es parcialmente recuperada en forma de nafta de alta calidad de origen biológico (nafta verde).
- 35 Por lo tanto, se ha encontrado un método para transformar las unidades de hidrosulfurización en unidades de conversión de mezclas de origen biológico basadas en ésteres de ácidos grasos en bases combustibles, el producto principal de las cuales es diésel y componentes de diésel, además de nafta y GLP, con variaciones mínimas en los equipos ya existentes y un número limitado de sustituciones convenientemente seleccionadas y nuevas instalaciones.
- 40 La unidad de conversión de las mezclas de origen biológico obtenidas con el método de transformación de la presente invención también es un objeto de la invención, así como un procedimiento de HDO/ISO llevado a cabo utilizando dicha unidad e conversión de mezclas de origen biológico.
- 45 El método de reforma, objeto de la invención, la unidad de HDO/ISO obtenida utilizando el método de reforma de la presente invención, y el procedimiento de HDO/ISO que utiliza dicha unidad de HDO/ISO, permiten la producción de diésel de excelentes propiedades (elevado índice de cetanos, propiedades en frío óptimas, valor calorífico elevado) y un flujo de gas rico en propano que, tras la purificación con aminas, satisface las especificaciones de los GLP comerciales obtenidos con los métodos conocidos, manteniendo simultáneamente su naturaleza de biocomponente. También se obtiene una fracción de queroseno y una fracción de nafta, en la que dicha fracción de nafta puede utilizarse sin modificación como base gasolina, mejorando sus porciones biológicas gracias a la integración en el pool de gasolina de las refinerías, o enviarse para el reformado, contribuyendo de esta manera a la síntesis de hidrógeno que será utilizado en el procedimiento de HDO/ISO.
- 50

REIVINDICACIONES

1. Método para reformar una refinería, que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrosulfurización, U1 y U2, en una biorrefinería que comprende una unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos mediante su hidrosulfurización e isomerización,
- 5 en el que cada una de las unidades de hidrosulfurización U1 y U2 comprende:
- 10 - un reactor de hidrosulfurización, (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrosulfurización,
- uno o más intercambiadores de calor entre las cargas de alimentación y el efluente del reactor,
- 15 - un sistema de calentamiento de las cargas de alimentación antes del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos después del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,
- 20 y en el que dicho método comprende:
- instalar una línea L entre las unidades U1 y U2 que las conecta en serie,
- instalar una línea de reciclado del producto para la unidad U1 y posiblemente para la unidad U2,
- 25 - sustituir el catalizador de hidrosulfurización en el reactor A1 por un catalizador de hidrosulfurización,
- sustituir el catalizador de hidrosulfurización en el reactor A2 por un catalizador de isomerización,
- 30 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,
- sustituir el absorbente (B) en la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.
- 35 2. Método según la reivindicación 1 para reformar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrosulfurización, U1 y U2, en una biorrefinería que comprende una unidad de HDO/ISO, en el que cada una de las unidades de hidrosulfurización U1 y U2 comprende:
- 40 - un reactor de hidrosulfurización (A1) para la unidad U1 y (A) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrosulfurización,
- uno o más intercambiadores de calor entre la carga de alimentación y el efluente del reactor,
- 45 - un sistema de calentamiento de la carga de alimentación antes del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos antes del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, en el que dicha unidad se denomina T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,
- 50 y en el que dicho método comprende:
- instalar una línea L entre las unidades U1 y U2 que las conecta en serie,
- instalar una línea de reciclado del producto para la unidad U1 y posiblemente para la unidad U2,
- 55 - sustituir el catalizador de hidrosulfurización en el reactor A1 por un catalizador de hidrosulfurización,
- sustituir el catalizador de hidrosulfurización en el reactor A2 por un catalizador de isomerización,
- 60 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,
- sustituir el absorbente (B) en la unidad de tratamiento de gases ácidos por un absorbente específico para CO₂ y H₂S,
- 65 - instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 después de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 para separar el H₂S,

- reciclar el H₂S al reactor A1.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que se utilizan las unidades U1 y U2, que contiene líneas de reciclado de hidrógeno que conectan las unidades de tratamiento de gases ácidos T1 y T2 con los reactores A1 y A2.

4. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, para reformar una refinería que contiene un sistema que comprende dos unidades de hidrodesulfurización, U1 y U2, en una biorrefinería que comprende una unidad de producción de fracciones hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácido graso mediante su hidrodesoxigenación e isomerización, en el que cada una de las unidades de hidrodesulfurización U1 y U2 comprende:

- un reactor de hidrodesulfurización (A1) para la unidad U1 y (A) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfurización,

- uno o más intercambiadores de calor entre la carga de alimentación y el efluente del reactor,

- un sistema de calentamiento de la carga de alimentación antes del reactor,

- una unidad de tratamiento de gases ácidos después del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, en el que dicha unidad se denomina T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,

- una línea de reciclado de hidrógeno y un compresor en dicha línea, K1 para la unidad U1 y K2 para la unidad U2,

y en el que dicho método comprende:

- instalar una línea L entre las unidades U1 y U2 que las conecta en serie,

- instalar una línea de reciclado del producto para la unidad U1 y posiblemente para la unidad U2,

- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A1 por un catalizador de hidrodesoxigenación,

- sustituir el catalizador de hidrodesulfurización en el reactor A2 por un catalizador de isomerización,

- instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,

- sustituir el absorbente (B) en la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 por un absorbente específico para CO₂ y H₂S,

- instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 después de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1,

- instalar una unidad de reciclado R3 de H₂S de la unidad T3 al compresor K1 de la línea de reciclado de hidrógeno de la unidad U1.

5. Método según la reivindicación 4, en el que la unidad de tratamiento de gases ácidos T3 contiene dos áreas absorbentes, cada una de las cuales contiene un absorbente específico para CO₂.

6. Método según la reivindicación 1, que comprende:

- conectar la unidad U1 a una unidad de recuperación de azufre que contiene una sección térmica y una sección catalítica mediante la instalación, a partir de la unidad T1 de U1, de una línea de derivación de la sección térmica de dicha unidad de recuperación de azufre,

- sustituir el catalizador del primer reactor de la sección catalítica de la unidad de recuperación de azufre por un catalizador redox selectivo en frío.

7. Método según la reivindicación 1, en el que se instala un tambor regulador (S) antes de cada uno de los reactores A1 y A2.

8. Método según la reivindicación 1, en el que se utilizan las unidades U1 y U2 que contienen separadores de alta presión, separadores de baja presión, columnas de despojamiento y posiblemente secadores.

9. Método según la reivindicación 1, en el que se utiliza las unidades U1 y U2 que contienen líneas para la alimentación de hidrógeno de reposición, posiblemente después de la mezcla con hidrógeno reciclado, en cada uno de los reactores (A1) y (A2) y/o que contienen una etapa de separación/lavado de gases después de cada uno de los reactores (A1) y (A2).

10. Método según la reivindicación 9, en el que dichas líneas de alimentación de hidrógeno proceden de unidades de reformado.

5 11. Método según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que las fracciones hidrocarburo que pueden obtenerse de la biorrefinería son combustibles o componentes combustibles.

12. Método según la reivindicación 11, en el que los combustibles o componentes combustibles que pueden obtenerse de la biorrefinería son GLP, queroseno, diésel y nafta.

Fig. 1

