

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 269**

51 Int. Cl.:

C10G 45/04 (2006.01)

C10G 49/22 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2012 E 12772838 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2756055**

54 Título: **Estrategia de refinería de diésel renovable**

30 Prioridad:

14.09.2011 US 201113232473

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

17.11.2015

73 Titular/es:

**BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(100.0%)
501 Westlake Park Boulevard
Houston, TX 77079, US**

72 Inventor/es:

SHABAKER, JOHN, W.

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 551 269 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

Estrategia de refinería de diésel renovable

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a la producción de diésel renovable. Un requisito del Estándar de combustibles renovables II ("RFS II") es la producción sustancial de diésel renovable o biodiesel. Estos combustibles por mandato legal solo se pueden ajustar a la ley si no son coproducidos con diésel de petróleo, es decir, producidos en unidades de hidrogenación independientes o producidos por procesamiento por lotes de triglicéridos solos. El proyecto de ley del Senado Federal 1589 de 2009, 2ª Sesión del 111º Congreso, introducido en el Senado el 6 de agosto de 2009, establece en la Sección 40A, que en la producción de biodiesel (f)(2), el diésel renovable como se define en el proyecto de ley, no incluirá ningún combustible líquido derivado del coprocesamiento de biomasa con una materia prima que no es biomasa. La presente invención proporciona un procedimiento integrado para el hidropocesamiento catalítico de una materia prima derivada de biomasa y una materia prima procedente del petróleo en una refinería de petróleo usando unidades de hidropocesamiento generalmente preexistentes, mientras que todavía cumplen con el RFS II.

[0002] El documento US 2008/0156694 A1 describe un procedimiento para tratar las materias primas del petróleo que comprende el hidrocrackeo suave de una alimentación de petróleo pesado seguido del coprocesamiento de una materia prima procedente de una fuente renovable con un corte del destilado del hidrocrackeo suave por hidrotatamiento catalítico.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

[0003] El procedimiento de la presente invención permite la fabricación de diésel renovable de acuerdo con el RFS II con un coste de capital mínimo, permitiendo el uso de unidades generalmente preexistentes en una refinería en una nueva configuración de acuerdo con la presente invención. Además, la invención permite el procesamiento simultáneo de materiales primas procedentes del petróleo "difíciles de procesar" y la producción de carburreactores basados en el petróleo (es decir, completamente no renovables) y/o diésel a la vez que se lleva a cabo una campaña de diésel renovable.

[0004] En una realización, la presente invención de acuerdo con la reivindicación 1 proporciona un procedimiento integrado para el hidropocesamiento catalítico de una materia prima procedente del petróleo que contiene azufre y el hidropocesamiento catalítico de una materia prima derivada de biomasa, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

(a) pasar una materia prima procedente del petróleo que contiene azufre junto con una primera corriente que contiene hidrógeno a una primera zona de hidropocesamiento y poner en contacto la materia prima procedente del petróleo con el hidrógeno en presencia de un catalizador de hidropocesamiento en condiciones de hidropocesamiento, para producir una corriente de efluente de la primera zona de hidropocesamiento;

(b) pasar una materia prima derivada de biomasa junto con una segunda corriente que contiene hidrógeno a una segunda zona de hidropocesamiento y poner en contacto la segunda corriente que contiene hidrógeno con la materia prima procedente de biomasa en presencia de un catalizador de hidropocesamiento en condiciones de hidropocesamiento, para producir una corriente de efluente de la segunda zona de hidropocesamiento;

(c) pasar la corriente de efluente de la primera zona de hidropocesamiento a una zona de separación en donde la corriente de efluente se separa en una corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno y una corriente de producto de petróleo líquido;

(d) pasar al menos una parte de la corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno separada del efluente de la primera zona de hidropocesamiento, a la segunda zona de hidropocesamiento como al menos una parte de la segunda corriente que contiene hidrógeno; y

(e) pasar la corriente de efluente de la segunda zona de hidropocesamiento a una zona de separación en la que la corriente de efluente se separa en una corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno y una corriente de producto derivada de biomasa líquida, y en la que el procedimiento no incluye el coprocesamiento de materias primas derivadas de biomasa con materias primas derivadas de petróleo.

[0005] Opcionalmente, una parte de la corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno recuperada de la separación del efluente de la segunda zona de procesamiento se puede volver a reciclar al afluente de la segunda zona de procesamiento como una parte de la segunda corriente que contiene hidrógeno.

5

[0006] Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la consideración de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas cuando se consideren en relación con los dibujos que acompañan.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0007]

La figura 1 representa una vista esquemática de un procedimiento de hidrogenación de la técnica anterior donde se hacen funcionar dos unidades de hidrogenación en paralelo.

15

La figura 2 representa una vista esquemática de un procedimiento según la presente invención.

La figura 3(a) muestra cromatogramas SimDis para un diésel de aceite de soja y de petróleo típico.

20 La figura 3(b) muestra cromatogramas SimDis de un producto de aceite de soja que se ha hidrotratado de acuerdo con la presente invención.

La figura 4 muestra los resultados del análisis espectroscópico de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de productos de ejecuciones realizadas de acuerdo con la invención.

25

La figura 5 muestra una gráfica de azufre en el producto frente al tiempo de ejecución para una ejecución, donde la biomasa derivada de la zona de reacción de hidrogenación contenía un catalizador que se ha desactivado previamente por el paso de una materia prima derivada del petróleo sobre el catalizador.

30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0008] La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para hacer combustible diésel renovable usando unidades de hidrogenación de refinería generalmente preexistentes, mientras que se permite simultáneamente la producción de diésel derivado de petróleo y/o producto para reactores con la ventaja de poder

35

tratar materias primas derivadas del petróleo "difíciles de tratar".

[0009] Uno de los problemas asociados con el procesamiento de materia prima derivada de la biomasa, es que estas materias primas en general no contienen azufre. Se sabe que los catalizadores de hidrogenación solo consiguen su actividad, selectividad y estabilidad óptimas cuando los metales catalíticos están presentes como

40

sulfuros metálicos y no óxidos metálicos. Desgraciadamente, cuando las materias primas derivadas de biomasa se pasan a una zona de hidrogenación que contiene catalizadores de hidrogenación, dichos catalizadores se desactivarán pronto porque dichas materias primas no contienen azufre para mantener los metales catalíticos en su forma de sulfuro activa.

45 **[0010]** En los procedimientos de hidrogenación del petróleo, en general los catalizadores de hidrogenación son sulfurados usando una mezcla gaseosa de sulfuro de hidrógeno e hidrógeno, usando una materia prima que contiene componentes que contienen azufre, usando azufre elemental o tratando el catalizador de hidrogenación con compuestos organosulfurados.

50 **[0011]** La presente invención proporciona la sulfuración de un catalizador de hidrogenación que se usa para hidrogenar una materia prima derivada o procedente de biomasa en general exenta de azufre mientras que todavía cumple el estándar RFS II que exige que el diésel renovable no derive del coprocesamiento de biomasa con una materia prima que no procede de biomasa. Además, la presente invención proporciona el hidrogenación simultáneo de materias primas procedentes del petróleo "difíciles de procesar" o carburreactores y/o diésel basado

55

en petróleo (es decir, completamente no renovable), a la vez que permite el procesamiento neto de materia prima procedente de biomasa.

[0012] La figura 1 representa esquemáticamente la configuración de refinería grande típica que usa múltiples unidades de hidrogenación de destilado en paralelo. Tanto el reactor 1 como el 2 recibe cada uno una

alimentación de destilado que es hidroprocesada en condiciones de hidroprocesamiento en presencia de un catalizador de hidroprocesamiento e hidrógeno, para producir un producto diésel hidrotratado. En general, el efluente de la zona de hidroprocesamiento pasa a un separador de gas-líquido donde se separan los gases que contienen hidrógeno del producto líquido, una parte del cual se puede reciclar al reactor de hidroprocesamiento mientras que otra parte se pasa a una planta de aminas. La planta de aminas típicamente se usa para eliminar componentes ácidos de una corriente de gas tal como H₂S o CO₂ por contacto con soluciones de aminas que contienen un componente básico tal como dietil- o trietilamina.

[0013] Como se muestra en la figura 2, la invención se puede llevar a cabo operando en una primera zona de hidroprocesamiento que trata la materia prima procedente del petróleo en un modo de reciclado o un “modo de paso único” donde ventajosamente se puede pasar suficiente hidrógeno a la primera zona de hidroprocesamiento de modo que el volumen es suficiente para el hidroprocesado de la materia prima procedente del petróleo y además tratar también la materia prima procedente de biomasa en una segunda zona de hidroprocesamiento. El volumen de exceso de hidrógeno que se pasa a la primera zona de hidroprocesamiento permite que la primera zona de hidroprocesamiento trabaje a una presión parcial de hidrógeno mayor, lo que permite un mejor enfriamiento convectivo permitiendo de esta forma una vida más larga del catalizador y permitiendo que la primera zona de hidroprocesamiento trata materias primas más “difíciles de procesar” o refractarias tales como gasóleos de coquizador. El efluente de la primera zona de hidroprocesamiento después se pasa a una zona de separación para producir una corriente que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno y una corriente de producto de petróleo líquida. Al menos una parte de esta corriente separada que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno después se pasa a la segunda zona de hidroprocesamiento donde el sulfuro de hidrógeno trabaja para mantener los metales catalíticos en la segunda zona de hidroprocesamiento en estado de sulfuro. Este aislamiento entre el tratamiento de las materias primas derivadas del petróleo y las materias primas procedentes de biomasa permite una mayor flexibilidad en el establecimiento de las condiciones de operación para convertir las materias primas derivadas de biomasa no habituales. Además, al no coprocesar materias primas derivadas de biomasa con materias primas derivadas de petróleo, el monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua que se producen con el hidroprocesamiento de las materias primas derivadas de biomasa, no interferirán con las reacciones llevadas a cabo en un reactor separado para hidroprocesar las materias primas derivadas de petróleo. La producción de gases tales como monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono y agua en general inhibe la actividad de desulfuración y otra actividad de hidrorrefinado de un catalizador de hidroprocesamiento. Además, esta configuración aísla el monóxido de carbono y el dióxido de carbono al gas de cola de la unidad de aminas y evita la interferencia con otras unidades de la refinería que pueden ser sensibles a estos componentes. Finalmente, esta configuración permite aislar los productos permitiendo que la refinería mantenga los componentes derivados de la biomasa fuera del carburreactor. Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención, una parte del efluente de la segunda zona de hidroprocesamiento o zona de hidroprocesamiento de la materia prima derivada de biomasa, se puede reciclar de nuevo al afluente de esta zona. Esta parte puede estar en el intervalo de aproximadamente 10% en volumen a aproximadamente 99% en volumen, de la corriente de afluente total a la segunda zona de hidroprocesamiento.

[0014] Este aspecto de la invención proporciona varias ventajas en un entorno de refinería. Específicamente, debido a que las unidades de refinería en general están diseñadas para manejar capacidades mayores de lo que se requeriría en el tratamiento de corrientes de materias primas derivadas de biomasa típicamente pequeñas, el reciclado del efluente líquido permite velocidades de bombeo de alimentación e hidrodinámica del reactor adecuados. Además, dicho reciclado mejora el control de temperatura del reactor de la materia prima derivada de biomasa por un efecto de dilución. Las reacciones que tienen lugar en los reactores de hidroprocesamiento de materia prima de biomasa en general son muy exotérmicas y la dilución actúa como un disipador de calor por convección. El diésel renovable reciclado también ayuda a reducir la corrosión y ensuciamiento, puesto que los diésel renovables en general son estables, no producen ensuciamiento y no son corrosivos. Además, cuando se implementa el reciclado, se ofrece a una refinería una mayor selección de las unidades existentes que se pueden usar para las campañas de materias primas de biomasa. Debido a que la unidad de alimentación de biomasa estará trabajando en condiciones más suaves cuando se usa el reciclado renovable, se pueden usar unidades de la refinería existentes tales como unidades de hidrotratamiento de carburreactor en lugar de unidades de funcionamiento más drástico tales como las unidades de hidrotratamiento de diésel con ultra bajo contenido de azufre. Estas unidades existentes se pueden cambiar al diésel renovable o a campañas de carburreactor en condiciones de “fin de ejecución” para el procesamiento de alimentación derivada del petróleo, porque aunque los catalizadores aplicables se pueden desactivar, la desactivación puede no ser tan intensa como para prevenir la conversión de triglicéridos.

[0015] La figura 2 representa esquemáticamente un procedimiento de acuerdo con la presente invención. El reactor 1 de hidroprocesamiento se carga con una alimentación de destilado derivado de petróleo mientras que el

reactor 2 de hidroprocesamiento se carga con una alimentación de aceite vegetal derivado de biomasa. Tanto el reactor 1 como el reactor 2 también se cargan con corrientes de gas que contienen hidrógeno. Específicamente, los trenes de reactores están en serie en la medida en que los gases que contienen hidrógeno y sulfuro de hidrógeno separados del separador de gas-líquido corriente abajo del reactor 1 pasan a la corriente de hidrógeno reciclado del reactor 2 por una válvula A abierta. En esta configuración, si una parte de los gases que contienen hidrógeno y sulfuro de hidrógeno no se reciclan al afluente del reactor 1, el reactor 1 funciona en el modo de "paso único" con una cantidad sustancial de hidrógeno en exceso, en general ventajosamente una cantidad que es aproximadamente igual o mayor que la cantidad de hidrógeno necesaria para hidroprocesar la alimentación de destilado al reactor 1 y la materia prima derivada de biomasa, p. ej., alimentación de aceite vegetal al reactor 2. El procedimiento representado en la figura 2 también muestra el reciclado de una parte de los gases que contienen hidrógeno y sulfuro de hidrógeno separados del efluente del reactor 2. La figura 2 muestra una parte de los gases que contienen hidrógeno y sulfuro de hidrógeno separados en el separador de gas-líquido corriente abajo del reactor 2 que pasan a una planta de aminas. El reactor de hidroprocesamiento 2 también puede ser un reactor de hidroprocesamiento que contiene catalizador que se ha desactivado en las condiciones de final de ejecución en los servicios de alimentación de petróleo.

[0016] La materia prima que procede del petróleo útil en la presente invención, en general puede comprender una parte sustancial de una materia prima de hidrocarburos destilados, en donde una "parte sustancial" se define como, para los fines de la presente invención, al menos 50% en volumen de la materia prima total. La materia prima de hidrocarburos destilados procesados en la presente invención consiste esencialmente en uno cualquiera, varios, o todas las corrientes de refinería que hierven en un intervalo de aproximadamente 66 °C (150 °F) a aproximadamente 649 °C (1200 °F), preferiblemente de 149 °C (300 °F) a aproximadamente 593 °C (1100 °F) a presión atmosférica. Debido a que la primera zona de hidroprocesamiento puede ser una zona de hidrocrqueo o una zona de hidrot ratamiento, materias primas adicionales procedentes del petróleo útiles en la presente invención incluyen aceites residuales, gasóleos obtenidos a vacío, nafta y gas licuado del petróleo.

[0017] La materia prima de hidrocarburos destilados puede comprender destilados vírgenes con alto y bajo contenido de azufre derivados de crudos con alto y bajo contenido de azufre, destilados de coquizador, aceites de ciclo catalítico ligeros y pesados de craqueo catalítico y productos de intervalo de punto de ebullición del destilado de instalaciones de hidrocrqueo e hidrot ratamiento de aceites residuales.

[0018] En la materia prima de hidrocarburos destilados la concentración de azufre en general es una función de la mezcla de crudo con alto y bajo contenido de azufre, la capacidad de hidrodeshulfuración de una refinería por capacidad por barril de crudo, y las disposiciones alternativas de componentes de la materia prima de hidrodeshulfuración del destilado. Los componentes de la materia prima de destilados con alto contenido de azufre en general son destilados vírgenes derivados de crudo con alto contenido de azufre, destilados de coquizador, y aceites de ciclo catalítico de unidades de craqueo catalítico fluido que procesan materias primas con contenido relativamente alto de azufre. Estos componentes de la materia prima de destilados pueden estar en el intervalo desde tan alto como 3% en peso de azufre elemental, pero en general en el intervalo desde aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de azufre elemental.

[0019] Cuando las materias primas de destilados "difíciles de procesar" se pasan a la primera zona de hidroprocesamiento de acuerdo con la presente invención, estas materias primas pueden tener un contenido alto en heteroátomos, olefinas o compuestos aromáticos. Además, el tipo de especie de azufre o nitrógeno en la alimentación puede ser particularmente refractaria hacia las condiciones de hidroprocesamiento. El tipo de especies olefínicas y aromáticas puede ser propensa a la coquización y ensuciamiento en condiciones de hidroprocesamiento. Estas corrientes de materias primas a menudo proceden de procedimientos de conversión de refinerías tales como coquizadores, unidades de craqueo catalítico o de hidrocrqueo.

[0020] La materia prima derivada de biomasa usada en la presente invención puede proceder de aceites de plantas, grasas animales, algas o microorganismos. El combustible diésel fabricado a partir de materias primas derivadas de biomasa se denomina a menudo "diésel renovable". El diésel renovable se considera que es un combustible que tiene propiedades similares al diésel derivado del petróleo, pero que está hecho a partir de grasas y aceites producidos biológicamente de materia vegetal y animales, a diferencia de los aceites crudos minerales a partir de los cuales se fabrica el diésel de petróleo.

[0021] Las moléculas que componen el diésel renovable (y diésel de petróleo) en general contienen una cadena hidrocarbonada larga (p. ej., alcanos, ésteres, alcoholes). Puesto que el diésel renovable se produce con propiedades similares al diésel de petróleo, se puede usar como un sustituto directo para el diésel de petróleo en los

motores diésel. Alternativamente, se puede mezclar con diésel de petróleo si se desea.

[0022] Los materiales de biomasa en general incluyen aceites vegetales y grasas animales. Las grasas animales pueden incluir materiales tales como sebo de vaca, grasa de pescado y grasa de pollo. Los aceites vegetales incluyen aceite de palma, aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol, semillas de lino, aceite de salvado de arroz, aceite de maíz, aceite de ricino, aceite de babasú, jatropha, aceite de resina y aceite derivado de algas o microorganismos. Tanto los aceites vegetales como las grasas animales consisten en moléculas que tienen la misma estructura cristalina que implica triésteres de glicerol con una variedad de ácidos grasos, que varían en la longitud de la cadena y el grado de insaturación. Los aceites vegetales y grasas animales también contendrán algunos ácidos grasos que no están unidos a un grupo glicerol. En general, las grasas animales se denominan grasas porque tienen un punto de fusión más alto y son sólidas a temperatura ambiente porque tienen tendencia a contener un porcentaje mayor de ácidos grasos saturados y/o un porcentaje menor de ácidos grasos de cadena corta. En general, los aceites vegetales se denominan aceites porque tienen un punto de fusión menor y son fluidos a temperatura ambiente porque tienen tendencia a contener un porcentaje menor de ácidos grasos saturados y/o un porcentaje mayor de ácidos grasos de cadena corta.

[0023] De acuerdo con la presente invención, la materia prima derivada de la biomasa puede ser una mezcla de grasas animales y aceites vegetales al inicio de cualquier procedimiento de fabricación de diésel renovable, de modo que la grasa animal y el aceite vegetal son coprocesados.

[0024] Los aceites vegetales y las grasas animales consisten en gran medida en ésteres de glicerilo de ácidos grasos de cadena lineal, que se pueden romper en moléculas de cadena lineal que son deseadas para el combustible de motores diésel.

[0025] Los grupos de cadena hidrocarbonada en grasas animales y aceites vegetales constan de diferentes números de átomos en el hidrocarburo, principalmente entre 12 y 18. Los triglicéridos de diferentes fuentes biológicas tienen diferentes distribuciones de longitudes de ácidos grasos y en general son de cadena lineal. Estas distribuciones en general son conocidos para los expertos en la industria. La distribución de las longitudes de cadena y las ramificaciones de cadenas de hidrocarburos varían entre las fuentes biológicas, pero no hay una distinción particular entre la distribución de longitudes de cadena y de ramificación de cadenas de hidrocarburos en las grasas animales y la distribución de longitudes de cadena y de ramificación de cadenas de hidrocarburos en los aceites vegetales. Algunas grasas animales tienen distribuciones muy similares a los aceites vegetales. Las grasas animales tienen tendencia a tener menos dobles enlaces que los aceites vegetales, lo que les da un punto de fusión mayor y las hace "grasas" en lugar de "aceites".

[0026] Físicamente los triglicéridos saturados tienen tendencia a ser sólidos a temperatura ambiente, mientras que los triglicéridos insaturados tienen tendencia a ser líquidos a temperatura ambiente, lo que puede hacer las grasas saturadas ligeramente más difíciles de manipular. Los problemas que implican a las grasas que son sólidas a temperatura ambiente en general se superan mediante el uso de tuberías calientes y cisternas calientes para el transporte de dichas grasas y aceites. Dichos mecanismos para la manipulación de productos con temperaturas de solidificación muy parecidas también son muy conocidos y usados habitualmente por muchas industrias químicas.

[0027] De acuerdo con la presente invención, la materia prima derivada de biomasa que comprende grasas animales y/o aceites vegetales, se hace reaccionar con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de hidrogenación como se describe más adelante.

[0028] La hidrogenación de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y glicéridos (incluyendo triglicéridos) en presencia de catalizadores de hidrogenación, promueve la reducción a hidrocarburos. La reducción a hidrocarburos implica eliminar el contenido de oxígeno por reacción con hidrógeno o escindir las cadenas de hidrocarburo de los ácidos grasos.

[0029] La hidrogenación de las grasas animales y aceites vegetales también elimina las olefinas produciendo un diésel renovable que es más estable y tiene una vida en anaquel más larga y produce hidrocarburos parafínicos que tienen un mayor número de cetano. Por lo tanto, el diésel renovable producido por este procedimiento se puede considerar un combustible mejor que por ejemplo, el éster de metilo de ácido graso "FAME" o biodiésel.

[0030] La corriente de hidrógeno usada en la primera zona de hidrogenación puede ser hidrógeno puro o puede ser una mezcla con diluyentes tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, agua, compuestos de azufre, y similares. La pureza de la corriente de hidrógeno

debería ser al menos aproximadamente 50% en volumen de hidrógeno, preferiblemente al menos aproximadamente 65% en volumen de hidrógeno, y más preferiblemente al menos aproximadamente 75% en volumen de hidrógeno, para los mejores resultados. El hidrógeno se puede suministrar de una planta de hidrógeno, una instalación de reformado catalítico u otros procedimientos que producen hidrógeno o de recuperación de hidrógeno.

5

[0031] La primera zona de hidroprocesamiento se puede operar como una zona de hidrocraqueo o una zona de hidrot ratamiento. La cantidad de hidrógeno que ha pasado a la primera corriente de hidroprocesamiento ventajosamente puede ser igual o mayor que la cantidad de hidrógeno necesaria para hidroprocesar tanto la corriente de materia prima derivada del petróleo como la corriente derivada de biomasa, cuando la unidad de hidroprocesamiento de la materia prima derivada del petróleo se hace trabajar en un modo de paso único.

[0032] En la presente invención, las zonas de reacción pueden consistir en uno o más reactores de lecho fijo que contienen el mismo o diferentes catalizadores. Un reactor de lecho fijo puede también comprender una pluralidad de lechos catalíticos. La pluralidad de los lechos catalíticos en un solo reactor de lecho fijo, también pueden comprender el mismo o diferentes catalizadores.

[0033] Tanto la primera como la segunda zona de hidroprocesamiento de la presente invención, en general incluirán una etapa de precalentamiento de la materia prima. La materia prima se puede precalentar en intercambiadores de calor de alimentación/efluente antes de entrar en un horno para el precalentamiento final a una temperatura de entrada de la zona de reacción objetivo. La materia prima se puede poner en contacto con una corriente que contiene hidrógeno antes, durante y/o después del precalentamiento.

[0034] Puesto que las reacciones de hidroprocesamiento en general son exotérmicas, se puede usar el enfriamiento intermedio, que consiste en dispositivos de transferencia de calor entre lechos catalíticos en la misma carcasa de reactor. Al menos una parte del calor generado por el procedimiento de hidroprocesamiento a menudo puede ser recuperado de forma aprovechable para usar en el procedimiento de hidroprocesamiento. Los disipadores de calor adecuados para absorber dicho calor proporcionado por la reacción exotérmica de hidroprocesamiento en general pueden incluir la sección de precalentamiento de la materia prima del procedimiento de hidroprocesamiento corriente arriba del horno de precalentamiento del reactor descrito antes. Cuando esta opción de recuperación del calor no está disponible, el enfriamiento del efluente de la zona de reacción se puede llevar a cabo mediante útiles de enfriamiento tales como agua fría o aire, o por el uso de una corriente enfriadora de hidrógeno inyectada directamente en los reactores.

[0035] En cada zona de hidroprocesamiento de la presente invención, el efluente de la zona de reacción en general se enfría y la corriente de efluente se dirige a un dispositivo separador para separar los gases que contienen hidrógeno del efluente de la zona de reacción. En el caso de la primera zona de hidroprocesamiento de la materia prima derivada del petróleo, al menos una parte o la corriente entera de la fase gaseosa separada que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, después se pasa al afluente de la segunda zona de hidroprocesamiento o de materia prima derivada de biomasa. Dependiendo de la presión usada en la primera zona de hidroprocesamiento, puede ser necesario aumentar la presión de la fase gaseosa separada en la medida en que la segunda corriente de hidroprocesamiento se haga trabajar en general a 30 barg o superior.

[0036] En la segunda zona de hidroprocesamiento parte de la corriente que contiene hidrógeno recuperada del dispositivo de separación se puede reciclar de nuevo a la segunda zona de hidroprocesamiento mientras que parte de la corriente que contiene hidrógeno se puede purgar a sistemas externos tales como una planta de aminas o sistema de combustible de refinería. La tasa de purga de hidrógeno a menudo se controla para mantener una pureza mínima del hidrógeno y eliminar el sulfuro de hidrógeno, óxidos de carbono o hidrocarburos de bajo punto de ebullición. El hidrógeno reciclado en general se comprime y se reinyecta a la segunda zona de hidroprocesamiento. El hidrógeno preferiblemente se pasa por la zona o zonas de reacción en un procedimiento de múltiple etapas, en una forma de corriente paralela. Además, una parte del efluente líquido de la corriente de diésel renovable se puede reciclar al afluente de la segunda zona de reacción para proporcionar los beneficios mencionados antes.

[0037] Después, el efluente líquido del dispositivo de separación se puede procesar en un dispositivo de extractor de componentes volátiles donde se pueden separar los hidrocarburos ligeros y dirigirlos a estanques de hidrocarburos más adecuados. El producto efluente líquido del extractor de componentes volátiles después en general se envía a instalaciones de mezclado para la producción de productos de destilado u otros terminados.

[0038] En otra realización del procedimiento de la presente invención, el procedimiento de hidroprocesamiento en cualquiera de las zonas se puede llevar a cabo en dos o más etapas.

[0039] Otras condiciones de operación usadas en las zonas de procedimientos de hidroprocesamiento de la presente invención, incluyen una temperatura media de la zona de reacción de aproximadamente 400 °C (204 °F) a aproximadamente 399 °C (750 °F), preferiblemente de aproximadamente 260 °C (500 °F) a aproximadamente 399 °C (750 °F) y lo más preferiblemente de aproximadamente 288 °C (550 °F) a aproximadamente 399 °C (750 °F), para los mejores resultados. Temperaturas de reacción inferiores a estos intervalos pueden producir hidrodesulfuración e hidroprocesamiento menos eficaces. Temperaturas excesivamente altas pueden hacer que el procedimiento alcance un límite de reducción aromático termodinámico, hidrocraqueo excesivo, desactivación catalítica, inestabilidad del producto y costes mayores de energía.

10

[0040] El procedimiento de la presente invención en general opera a presiones en la zona de reacción en el intervalo de aproximadamente 20,7 barg (300 psig) a aproximadamente 138 barg (2000 psig), más preferiblemente de aproximadamente 34,5 barg (500 psig) a aproximadamente 103 barg (1.500 psig), y lo más preferiblemente de aproximadamente 41,4 barg (600 psig) a aproximadamente 82,8 barg (1.200 psig) para los mejores resultados. Presiones de reacción excesivamente altas aumentan los costes de energía y de equipamiento y proporcionan menores beneficios marginales. La segunda zona de reacción en general opera a 20,7 barg (300 psig) o superior.

[0041] Cada zona de reacción en el procedimiento de la presente invención en general opera a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 10,0 h⁻¹, preferiblemente de aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 4,0 h⁻¹, para los mejores resultados. Velocidades espaciales excesivamente altas producirán una conversión incompleta de las materias primas y/o alto contenido de producto con heteroátomos, olefínico o aromático de los productos.

[0042] Las tasas de adición de hidrógeno de la primera zona de hidroprocesamiento pueden estar en el intervalo de 17,8 litros normales por litro (100 pies cúbicos estándar por barril) a 1780 litros normales por litro (10000 pies cúbicos estándar por barril), teniendo en cuenta que la tasa se puede ajustar para llevar a cabo el hidroprocesamiento en la primera zona de hidroprocesamiento y la segunda zona de hidroprocesamiento.

[0043] El componente de hidrogenación de un catalizador de hidrodesulfuración típico comprende un metal del grupo VIB y un metal del grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos. Los metales del grupo VIB adecuados para usar en la presente invención incluyen cromo, molibdeno y tungsteno. Los metales del grupo VIB preferidos son el molibdeno y el tungsteno, y preferiblemente el molibdeno. Los metales del grupo VIII adecuados para usar en la presente invención incluyen hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Los metales del grupo VIII preferidos son cobalto y níquel, preferiblemente el níquel. Estos metales pueden estar presentes en el catalizador en su forma elemental o como sus óxidos, sulfuros o mezclas de los mismos. En general, estos metales están soportados sobre un soporte que comprende alúmina, sílice alúmina, y zeolitas ácidas tales como ZSM-22, ZSM-23 o similares.

[0044] Los metales componentes de la hidrogenación se pueden depositar o incorporar encima del soporte por impregnación, usando sales descomponibles por calor de metales del grupo VIB y VIII u otros métodos conocidos para los expertos en la materia, tales como intercambio iónico, siendo preferidos los métodos de impregnación.

[0045] La descripción anterior se da para claridad de la comprensión solo, y no deben entenderse limitaciones innecesarias de la misma, ya que las modificaciones dentro del alcance de la descripción pueden ser evidentes para los expertos en la materia.

[0046] La presente invención se describe con más detalle en relación con los siguientes ejemplos, entendiéndose que los ejemplos son para ilustrar y no limitar.

50 EJEMPLO 1

[0047] Se produjo diésel renovable a partir de aceite de soja solo durante aproximadamente 10 días en condiciones de hidrotreamiento típicas usando un catalizador de NiMo disponible en el comercio en una unidad de hidroprocesamiento a escala de banco. Las condiciones en la zona de hidrotreamiento incluían 350°C, 56 barg, 1 LHSV, 2100 nl de H₂/l de aceite. Se añadió al aceite de alimentación exento de azufre 855 ppm en peso de azufre en forma de disulfuro de dimetilo (DMDS), que se convirtió inmediatamente en H₂S en las condiciones de reacción, para evitar la separación del azufre del catalizador. Los rendimientos incluyen 84,7% en peso de aceite de parafina con generación significativa de CO₂ (4,3% en peso), hidrocarburos ligeros (5,1% en peso) y agua (9,2% en peso). Durante esta ejecución, la reacción exotérmica de la parte superior del lecho aumentó en aproximadamente 33 °C

(60 °F). Esta ejecución muestra que cuando se añadía azufre al afluente a la zona de hidroprocesamiento de material derivado de biomasa de acuerdo con la presente invención, no se producía desactivación del catalizador.

[0048] Los cromatogramas SimDis proporcionados en la figura 3(a) muestran el diésel de aceite de soja y de petróleo típico. El aceite de soja está compuesto de aceites de triglicéridos que tienen un punto de ebullición aparente a aproximadamente 600 °C (1112 °F) e impurezas minoritarias tales como monoglicéridos, diglicéridos, esteroides, fosfátidos, etc. que hierven entre el punto final del diésel y aproximadamente 600 °C. Los cromatogramas de SimDis proporcionados en la figura 3(b) muestran que después de hidrotratamiento de acuerdo con la presente invención en este ejemplo, estos componentes se habían convertido casi completamente en diésel renovable, una mezcla de solo algunas n-parafinas distintas, principalmente nC₁₅-C₁₈.

EJEMPLO 2

[0049] Se ejecutaron dos experimentos de diésel renovable en una planta piloto a escala de banco para demostrar el procesamiento satisfactorio del diésel renovable en condiciones de hidroprocesamiento a alta y baja presión.

[0050] Este ejemplo sirve para mostrar los beneficios de reciclar una parte del efluente en la zona de hidroprocesamiento segunda o de materia prima derivada de biomasa, de acuerdo con la presente invención.

[0051] Durante las dos ejecuciones, se ejecutó aceite de soja solo durante hasta 7 días en condiciones de hidroprocesamiento típicas (350°C, 56 barg, LHSV = 1, H₂/aceite = 5 veces el consumo de hidrógeno (que se traduce en 2100 nl de H₂/l de aceite de soja solo)), a la vez que se añadieron 1000 ppm de S como DMDS a las alimentaciones exentas de azufre. Se usaron dos cargas de catalizadores diferentes (CoMo- y NiMo/Al₂O₃ comerciales) que contenían extruidos enteros diluidos 1:1 en volumen con SiC de número de malla 180, en las ejecuciones 1 y 2, respectivamente. Cada uno de los catalizadores funcionó sustancialmente igual. Como se puede esperar de los resultados del ejemplo 1, se midieron reacciones exotérmicas significativas cerca de la parte superior de los lechos catalíticos. En ambos casos se observó la conversión completa del aceite de soja en diésel renovable.

[0052] Después se demostró el procesamiento en condiciones poco drásticas que incluían el procesamiento a menor presión, al final de cada una de estas dos ejecuciones, usando el reciclado del producto líquido de acuerdo con la presente invención. Una mezcla de alimentaciones que contenía 20% en volumen de aceite de soja de nueva aportación y 80% en volumen de diésel renovable que se recogió del efluente anterior en las ejecuciones 1 y 2, y se añadió DMDS como en las primeras dos ejecuciones. Esta mezcla de alimentaciones se procesó sucesivamente durante aproximadamente 1 semana a 350°C, 27,6 barg, LHSV = 1, y H₂/aceite = 400 nl/l, produciendo un producto líquido transparente con punto de enturbiamiento cercano a 20°C. Los productos se analizaron por FTIR para verificar la destrucción de los grupos éster del triglicérido a aproximadamente 1748 cm⁻¹ durante el método de procesamiento poco drástico de este 20% en volumen de aceite de soja de nueva aportación en la alimentación de diésel renovable. Los espectros en la figura 4 (que representa gráficamente el porcentaje de transmisión frente al número de onda) muestra algo de ácidos grasos libres residuales (1721 cm⁻¹) en los productos, donde el Producto 1 es el producto obtenido de la ejecución con el catalizador de CoMo y el Producto 2 es el producto obtenido de la ejecución con el catalizador de NiMo/Al₂O₃, que implicaba solo ~80% de conversión del aceite de soja en la alimentación. El experimento terminó con tres días satisfactorios de procesado de aceite de soja solo en las mismas condiciones que las usadas para las ejecuciones que tenían la alimentación que contenía 80% de diésel renovable, aunque el producto era de color notablemente amarillo, probablemente debido a las olefinas no convertidas en el producto asociado con temperatura de reacción relativamente alta y presión baja. Este ejemplo muestra que cuando se lleva a cabo el reciclado de una parte del efluente líquido de acuerdo con la presente invención, se pueden usar condiciones menos drásticas en la zona de hidroprocesamiento de la materia prima derivada de biomasa, lo que permite el uso de unidades de hidroprocesamiento menos capaces y potencia la longevidad del equipamiento y catalizador, evitando zonas calientes y límites metalúrgicos. Por ejemplo, se observó una reacción exotérmica reducida para el procesamiento en condiciones menos drásticas de 20% en volumen de aceite de soja en la alimentación de diésel renovable con respecto al ejemplo 1.

[0053] En una tercera ejecución, el reactor de la planta piloto a escala de banco, se cargó con catalizador comercial de nueva aportación de CoMo/Al₂O₃ usando un volumen 1:1 de diluyente de SiC de número de malla 180. El catalizador se sulfuró usando diésel de ejecución directa que contenía 3% en peso de DMDS. Después el catalizador se sometió a condiciones "drásticas" durante 10 días usando alimentación de diésel de ejecución directa (343 °C (650 °F), 24,84 barg (360 psig), LHSV = 1,5 y H₂/aceite = 124 l normales/l (700 scf/bbl) para desactivar parcialmente el catalizador y simular las condiciones de fin de ejecución en un reactor usado para el procesamiento de la materia prima derivada del petróleo. La figura 5 muestra el aumento de azufre residual mostrado en el efluente

del reactor como una función del tiempo de ejecución en estas condiciones cuando se desactivó el catalizador. Después la alimentación se cambió a 10% en volumen de aceite de soja de nueva aportación y 90% en volumen de producto diésel renovable de ejecuciones previas (con DMDS añadido hasta 400 ppm en peso de S), y la prueba se ejecutó con éxito con solo 100 nl/l de entrada de H₂ durante 7 días. El producto era un líquido transparente sin contenido de oxígeno residual y un punto de enturbiamiento cerca de 20°C. Puesto que no había oxígeno en el producto se eliminaron todos los triglicéridos y ácidos grasos para hacer un producto más deseable. Los ácidos grasos son corrosivos y los triglicéridos tienen puntos de enturbiamiento que pueden producir la congelación del combustible. Este ejemplo muestra que el procedimiento integrado de la presente invención se puede usar acertadamente con la segunda zona de reacción que estaba previamente en condiciones de final de ejecución con un catalizador desactivado usado en el procesamiento del petróleo para llevar a cabo una campaña de diésel renovable o carburreactor. Esto seguramente se debe a las condiciones suaves permitidas en esta segunda zona de reacción en virtud del reciclado de efluente de acuerdo con la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento integrado para el hidroprocesamiento catalítico de una materia prima procedente del petróleo que contiene azufre y el hidroprocesamiento catalítico de una materia prima derivada de biomasa, cuyo procedimiento comprende las etapas de:
- (a) pasar dicha materia prima procedente del petróleo que contiene azufre junto con una primera corriente que contiene hidrógeno a una primera zona de hidroprocesamiento y poner en contacto dicha materia prima procedente del petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroprocesamiento en condiciones de hidroprocesamiento, para producir una corriente de efluente de la primera zona de hidroprocesamiento;
- (b) pasar dicha materia prima derivada de biomasa junto con una segunda corriente que contiene hidrógeno a una segunda zona de hidroprocesamiento y poner en contacto dicha segunda corriente que contiene hidrógeno con dicha materia prima procedente de biomasa en presencia de un catalizador de hidroprocesamiento en condiciones de hidroprocesamiento, para producir una corriente de efluente de la segunda zona de hidroprocesamiento;
- (c) pasar dicha corriente de efluente de la primera zona de hidroprocesamiento a una zona de separación en donde la corriente de efluente se separa en una corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno y una corriente de producto de petróleo líquido;
- (d) pasar al menos una parte de dicha corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno separada de dicha corriente de efluente de la primera zona de hidroprocesamiento, a dicha segunda zona de hidroprocesamiento como al menos una parte de dicha segunda corriente que contiene hidrógeno; y
- (e) pasar dicha corriente de efluente de la segunda zona de hidroprocesamiento a una zona de separación en la que dicha corriente de efluente se separa en una corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno y una corriente de producto derivada de biomasa líquida, y en la que el procedimiento no incluye el coprocesamiento de materias primas derivadas de biomasa con materias primas derivadas de petróleo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende (f) pasar al menos una parte de la corriente que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno separada de dicha segunda zona de hidroprocesamiento a dicha segunda zona de hidroprocesamiento como al menos una parte de dicha segunda corriente que contiene hidrógeno.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la materia prima pasada a la primera zona de hidroprocesamiento es una materia prima refractaria.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde el producto de la primera zona de hidroprocesamiento es carburreactor.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la primera corriente que contiene hidrógeno contiene al menos suficiente hidrógeno para hidroprocesar tanto la materia prima procedente del petróleo en la primera zona de hidroprocesamiento como la materia prima derivada de biomasa en la segunda zona de hidroprocesamiento.
6. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde sustancialmente toda la corriente de vapor que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en la etapa (d) separada del efluente de la primera zona de hidroprocesamiento se pasa a la segunda corriente que contiene hidrógeno.
7. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde una parte de la corriente de producto líquida derivada de biomasa se vuelve a reciclar al afluente de la materia prima derivada de biomasa a la segunda zona de hidroprocesamiento.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde la parte de la corriente de producto líquida derivada de biomasa está presente en el afluente en la segunda zona de hidroprocesamiento en una relación en el intervalo de aproximadamente 10% en volumen a aproximadamente 99% en volumen de la corriente de afluente total a la segunda zona de hidroprocesamiento.
9. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde el catalizador de

hidroprocesamiento en la segunda zona de hidroprocesamiento está parcialmente desactivado del servicio previo de materia prima derivada de petróleo.

10. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde las condiciones del procedimiento en la segunda zona de hidroprocesamiento incluyen una temperatura inferior que las condiciones del procedimiento en la primera zona de hidroprocesamiento.

Figura 1

Operación normal

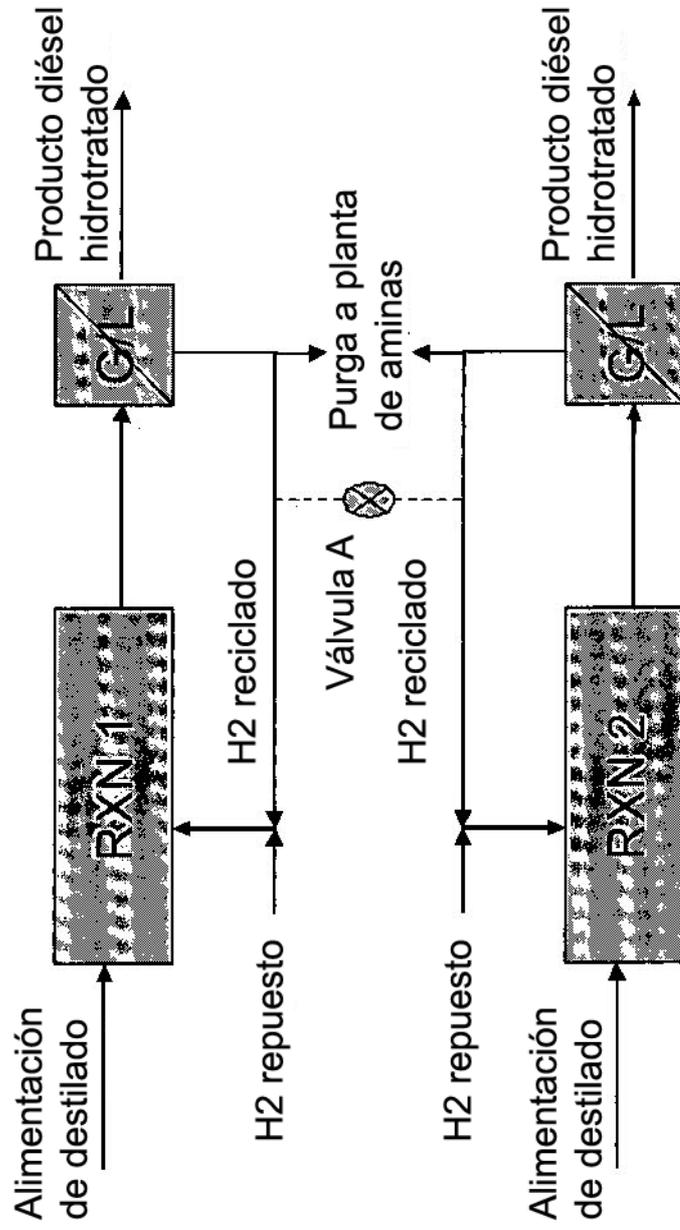


Figura 2

Campaña de diésel renovable

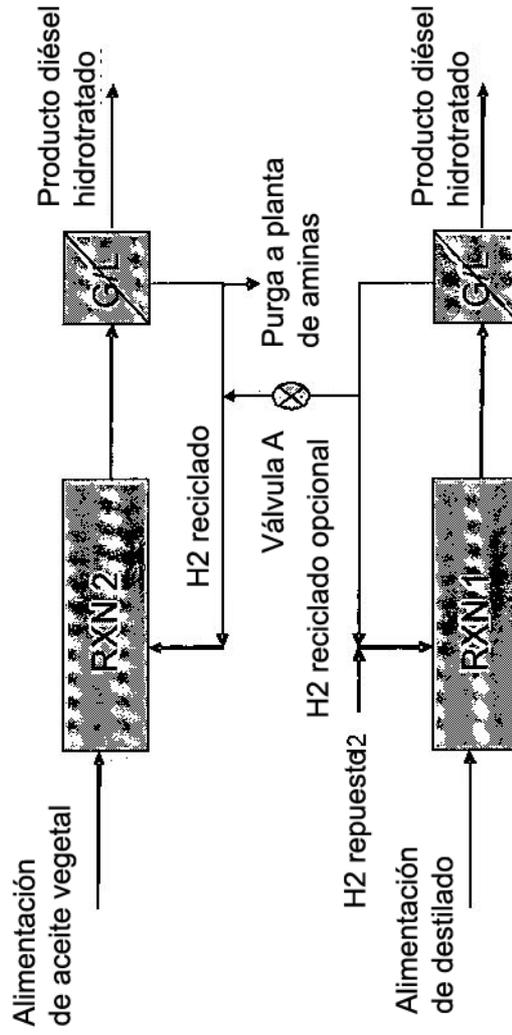


Figura 3(a)

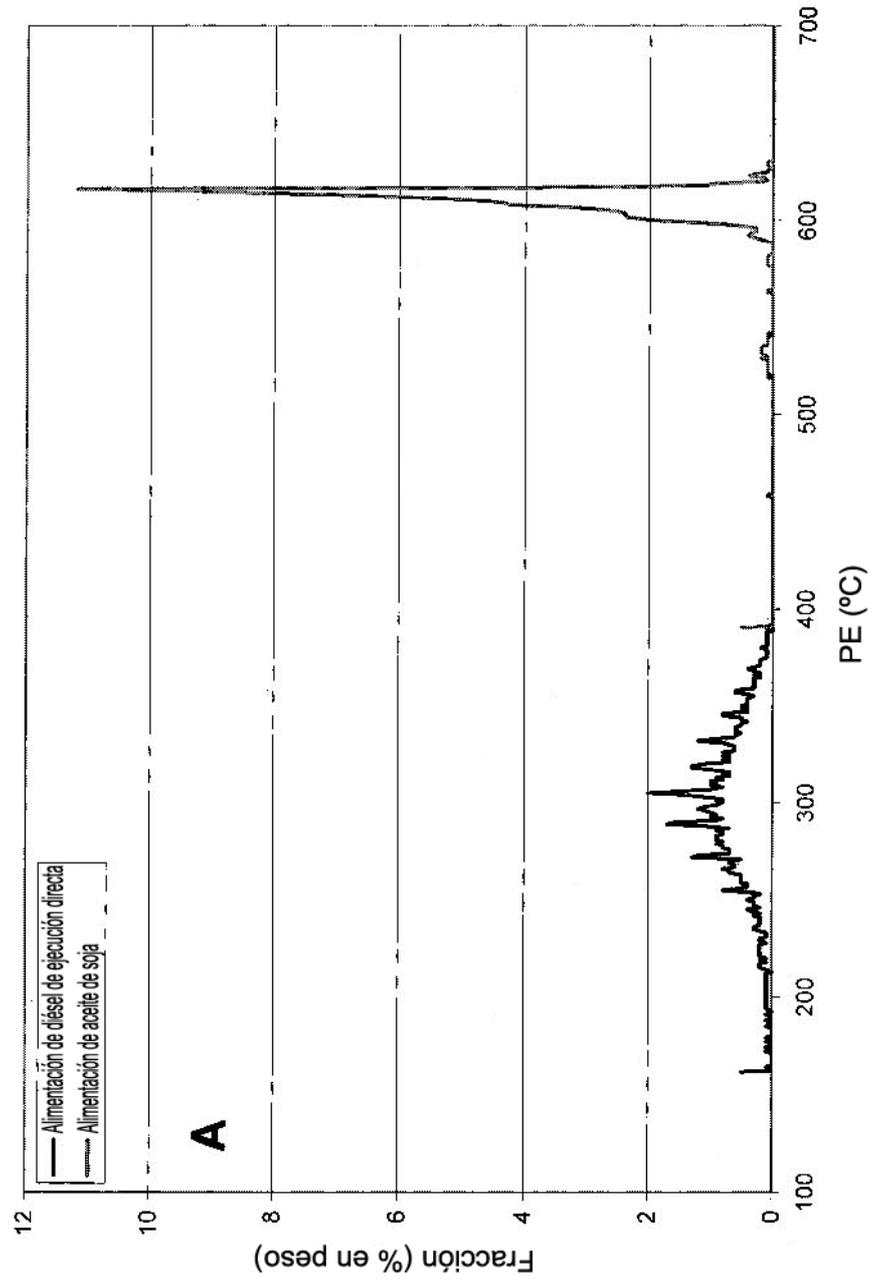


Figura 3(b)

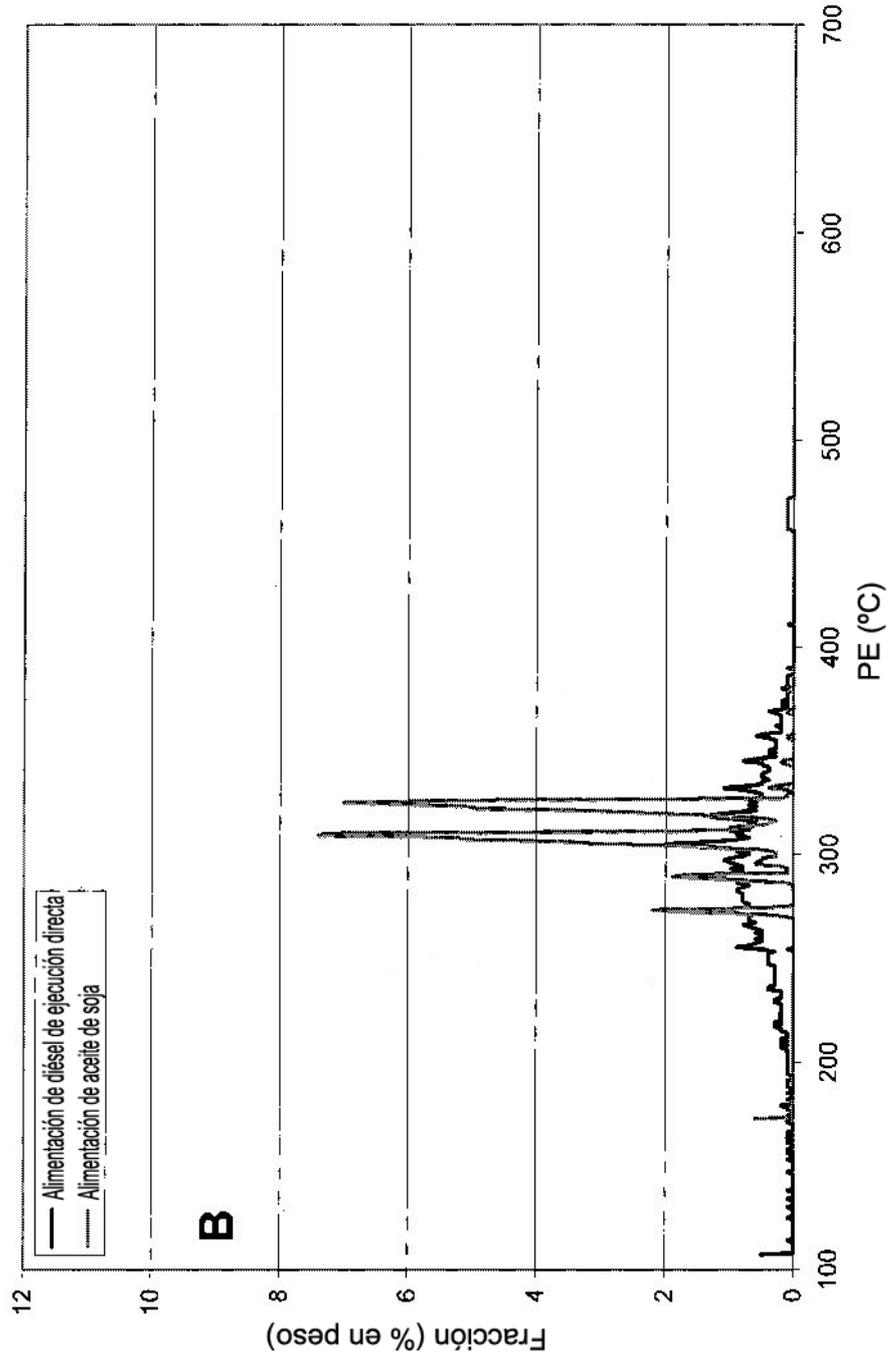


Figura 4

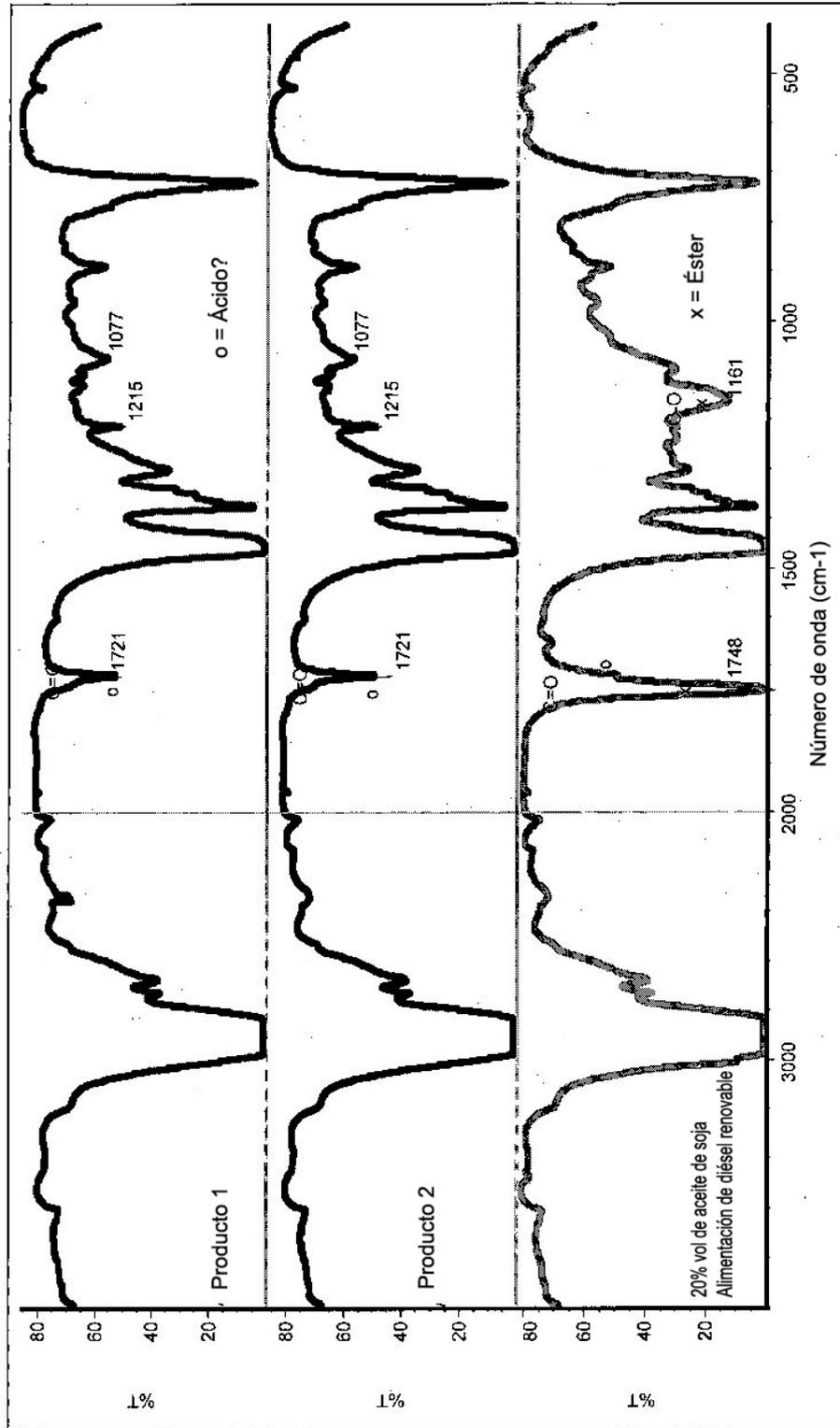


Figura 5

