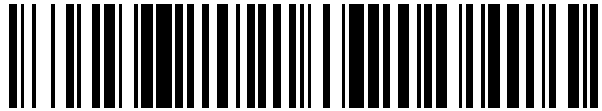


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 332**

51 Int. Cl.:

C01B 3/22 (2006.01)
C01B 3/12 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C10G 49/00 (2006.01)
C10G 49/20 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/28 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2009 E 09009780 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2165971**

54 Título: **Procedimiento de hidrot ratamiento**

30 Prioridad:

10.09.2008 DK 200801268

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

20.02.2017

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**KNUDSEN, KIM GRØN;
ANDERSEN, KIM HEDEGAARD;
BREIVIK, RASMUS;
EGEBERG, RASMUS GOTTSCHALCK y
NIELSEN, POUL ERIK HØJLUND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 602 332 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrot ratamiento

La presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrot ratamiento de combustibles con la coproducción de hidrógeno durante la operación del procedimiento. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de hidrot ratamiento en el cual el combustible de hidrocarburo contiene material orgánico renovable el cual genera monóxido de carbono durante la operación del procedimiento. El monóxido de carbono se convierte entonces a hidrógeno en el bucle de reciclaje por medio de una etapa de desplazamiento del gas de agua.

Durante el refinado de alimentaciones de aceite, las etapas de hidrot ratamiento se utilizan para la eliminación de impurezas tales como azufre y nitrógeno. Las materias primas de hidrocarburos y en particular los hidrocarburos pesados tales como aceite y diésel contienen usualmente compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno que en etapas subsiguientes representan impurezas indeseadas debido a su efecto negativo sobre la actividad del catalizador. Adicionalmente, las regulaciones ambientales imponen una exigencia sobre la producción de combustibles para el transporte extremadamente limpios con niveles de azufre muy bajos, por ejemplo tan bajos como 10 ppm de azufre total en los combustibles diésel. Por lo tanto, las impurezas de azufre y nitrógeno son hidrogenadas durante el hidrot ratamiento a sulfuro de hidrógeno y amoníaco antes de ser tratadas en una etapa de hidrot ratamiento subsiguiente, en la que, dependiendo de la materia prima de hidrocarburo utilizada, su valor puede incrementarse por medio del reordenamiento de las moléculas, por ejemplo por medio del hidro craqueo.

El hidrógeno necesario en el procedimiento de hidrot ratamiento es proporcionado normalmente de manera interna en el procedimiento al mezclar el combustible de hidrocarburo con gas de reciclaje rico en hidrógeno generado en el procedimiento. El hidrógeno adicional puede ser suministrado desde una fuente externa en la forma de un gas de reposición el cual se puede combinar con el gas de reciclaje rico en hidrógeno generado en el procedimiento de hidrot ratamiento. El hidrógeno de reposición se utiliza para compensar el hidrógeno consumido durante el hidrot ratamiento. Después de pasar la etapa de hidrot ratamiento por el contacto con uno o más lechos fijos de por ejemplo catalizadores de hidrodeshulfuración (HDS) o hidrodeshnitrogenación (HDN), la materia prima de hidrocarburo, por ejemplo una alimentación de aceite o diésel que está agotado en azufre y nitrógeno, se conduce a un separador caliente desde donde se retira una fracción de la parte alta y una fracción del fondo. La fracción de la parte alta entonces se enfría y se mezcla con agua antes de entrar a un separador frío, en el que se retira una fracción de la parte alta en forma de una corriente gaseosa rica en hidrógeno. Esta corriente rica en hidrógeno entonces se recicla a la etapa de hidrot ratamiento, mientras que la fracción del fondo que contiene el combustible limpio se retira y está lista para el uso, por ejemplo como combustible para el transporte.

El documento US-A-2002/004533 describe un procedimiento para la integración de reactores de desplazamiento e hidrot ratadores, en los cuales la corriente de reciclaje rica en hidrógeno del procedimiento de hidrot ratamiento se combina con hidrógeno producido del desplazamiento del gas de agua de un gas de síntesis generado en un procedimiento separado.

El documento US 3.694.344 describe un procedimiento en el cual parte del hidrógeno utilizado en la etapa de hidrot ratamiento se obtiene a partir de un procedimiento separado para la producción de hidrógeno que comprende el reformado de gas natural para producir gas de síntesis, con el desplazamiento subsiguiente del gas de agua para la conversión adicional en un gas rico en hidrógeno.

El documento US 3.413.214 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de hidrocarburos líquidos en el cual el gas de oxígeno se añade al hidrocarburo líquido a fin de inducir la generación de un producto gaseoso de la etapa de hidrot ratamiento que contiene monóxido de carbono. El producto gaseoso se agota subsiguientemente en sulfuro de hidrógeno y luego se somete al desplazamiento del gas de agua para convertir el monóxido de carbono en el gas para hidrógeno. La corriente rica en hidrógeno resultante del desplazamiento del gas de agua se recicla a la etapa de hidrot ratamiento. La producción de este hidrógeno adicional reduce el requisito de hidrógeno de fuentes externas, por ejemplo como hidrógeno de reposición.

El documento FR2904324 describe un procedimiento para el hidrot ratamiento catalítico de una mezcla de alimentación de gasoil y aceite vegetal y/o grasa animal en un reactor de lecho fijo, que comprende enfriar y separar el efluente hidrot ratado en el que una fracción gaseosa rica en hidrógeno recuperada de un separador de alta presión se puede hacer pasar a una unidad de desplazamiento del gas de agua para la conversión de CO antes del reciclaje del gas rico en hidrógeno al reactor de hidrot ratamiento.

Se ha descubierto ahora que por medio del hidrot ratamiento de un combustible de hidrocarburo del cual una porción consiste en material orgánico renovable, es posible producir in situ monóxido de carbono en el gas, es decir, durante la operación del procedimiento, haciendo posible en consecuencia una producción más simple y no menos segura de hidrógeno adicional en comparación con los procedimientos de la técnica anterior. Un combustible alternativo sumamente atractivo en forma de un material orgánico renovable se puede utilizar de esta manera sin recurrir a soluciones sumamente peligrosas tales como inyección de oxígeno desde una fuente externa, lo cual requiere adicionalmente plantas separadas, especializadas y sumamente costosas para su preparación o plantas separadas

y sumamente costosas para la provisión de hidrógeno adicional tales como plantas de reformado para la producción de gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno.

Por consiguiente, se proporciona un procedimiento para el hidrotratamiento de un combustible de hidrocarburo según la reivindicación 1 que comprende las etapas:

- 5 (a) formar una materia prima al combinar un combustible de hidrocarburo que contiene material orgánico renovable con una corriente de hidrógeno;
- (b) conducir la materia prima de la etapa (a) a una etapa de hidrotratamiento al poner en contacto dicha materia prima con por lo menos un lecho fijo de catalizador de hidrotratamiento;
- 10 (c) hacer pasar el efluente de por lo menos uno de los lechos fijos de catalizador de la etapa (b) a un separador caliente y retirar del separador caliente una fracción de la parte alta y una fracción del fondo;
- (d) hacer pasar la fracción de la parte alta de la etapa (c) a una etapa de desplazamiento del gas de agua;
- (e) hacer pasar el efluente de la etapa (d) a un separador frío y retirar del separador frío una fracción gaseosa de la parte alta en forma de una corriente de gas de reciclaje rico en hidrógeno;
- 15 (f) hacer pasar la fracción gaseosa de la parte alta de la etapa (e) a una unidad de recuperación de sulfuro de hidrógeno en la que un disolvente se pone en contacto con dicha corriente gaseosa, y retirar de dicha unidad de recuperación una corriente gaseosa con un contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, y retirar de dicha unidad de recuperación un disolvente que contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono;
- 20 (g) devolver la corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de la etapa (f) a la etapa (a), o
- devolver una porción de la corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de la etapa (f) a la etapa (a) al dividir dicha corriente gaseosa en por lo menos dos corrientes y devolver por lo menos una de estas corrientes a la etapa (a) y por lo menos una de estas corrientes a la etapa (d).
- 25 Preferiblemente, la etapa (g) comprende dividir dicha corriente gaseosa en dos corrientes y devolver una de estas corrientes a la etapa (a) y una de estas corrientes a la etapa (d).

30 Como se utiliza en este documento, la expresión "material orgánico renovable" define aceites vegetales, grasas animales, taloíl, y material derivado tal como ésteres alquílicos de ácidos grasos, particularmente ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) – también conocidos como biodiésel -, o combinaciones de los mismos. Todos estos representan fuentes renovables. Los aceites vegetales incluyen aceites de colza, soja, maíz, coco, palma y algodón. Las grasas animales incluyen grasa de tocino, grasa amarilla, manteca de cerdo, mantequilla y sebo.

Como se utiliza en este documento, las expresiones "separador caliente" y "separador frío" definen unidades de fraccionamiento convencionales.

35 Por medio del tratamiento de un combustible de hidrocarburo que contiene material orgánico renovable de acuerdo con el procedimiento de la invención, es posible convertir monóxido de carbono producido in situ y agua a CO₂ y H₂, haciendo posible en consecuencia la eliminación del CO y H₂O generados que de otra manera pueden inhibir la actividad del catalizador en la unidad de hidrotratamiento y también pueden limitar su capacidad debido a las restricciones operacionales sobre concentraciones permitidas de impurezas en la corriente de gas de reciclaje. Un combustible alternativo sumamente atractivo en forma de un diésel basado completa o parcialmente en fuentes renovables se puede producir de esta manera sin ser forzados a limitar el rendimiento o a recurrir a velocidades de purga muy altas que de otra manera son necesarias para limitar el contenido de contaminantes tal como monóxido de carbono y la cual además tiene una afinidad muy baja para la eliminación en la unidad de recuperación de sulfuro de hidrógeno, tal como una unidad de lavado de amina.

40

45 La corriente de hidrógeno de la etapa (a) es una corriente de gas de reciclaje de hidrógeno, un gas de reposición de hidrógeno o una combinación de ambos.

En una realización de la invención, el contenido de material orgánico renovable en el combustible de hidrocarburo es por lo menos 5% en volumen, preferiblemente por lo menos 20% en volumen, más preferiblemente por lo menos 50% en volumen. El otro componente en el combustible de hidrocarburo puede ser un diésel de petróleo fósil convencional. A niveles superiores a 5% en volumen de material orgánico renovable en el combustible de hidrocarburo, el monóxido de carbono producido alcanza un nivel el cual hace conveniente la provisión de una etapa de desplazamiento del gas de agua. Mucho más preferiblemente, el combustible de hidrocarburo contiene por lo menos 75% en volumen de material orgánico renovable, en particular por lo menos 75% en volumen de biodiésel.

50

El término "hidrotratamiento" incluye un intervalo del procedimiento que requiere la presencia de hidrógeno, específicamente la hidrogenación, hidrocrqueo, hidrodesaromatización (HDA), hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrificación (HDN). En esta invención, la etapa de hidrotratamiento es preferiblemente una etapa de hidrodesulfuración (HDS) y/o una etapa de hidrodesnitrificación (HDN).

5 Las condiciones de hidrotratamiento implican normalmente la operación a temperaturas entre 200 y 500°C y presiones de hasta 200 bares. Los catalizadores utilizados en la etapa de hidrotratamiento son preferiblemente aquellos empleados convencionalmente, tales como sulfuros mixtos de cobalto y/o níquel y molibdeno soportados sobre alúmina y sulfuros mixtos de níquel y wolframio soportados sobre alúmina o sílice. Otros catalizadores
10 adecuados incluyen aquellos que contienen sulfuro de rutenio y catalizadores que utilizan soportes novedosos tales como sílice-alúminas, carbonos u otros materiales.

Durante la etapa de hidrotratamiento, el material orgánico renovable reacciona con hidrógeno para formar una mezcla de hidrocarburos que hierve en el intervalo del diésel, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, metano y propano. Puesto que la fase gaseosa contiene hidrógeno valioso sin reaccionar, se recicla usualmente a la etapa de hidrotratamiento después de la limpieza. Convencionalmente, las etapas de limpieza de gas incluyen la
15 depuración de gas por medio de unidades de lavado de amina que eliminan el CO₂ y el H₂S pero las cuales tienen una baja afinidad para la eliminación de CO. Por lo tanto, el monóxido de carbono se acumula en el circuito de gas de reciclaje a menos de que una cantidad significativa de gas de purga se extraiga y se envíe para la quema en antorchas o el uso en otra unidad de procedimiento. Si el nivel de CO en el gas de reciclaje se vuelve muy alto, la actividad del catalizador en el hidrotratador se deteriora y la presión parcial de hidrógeno se disminuye. Esto lleva
20 también el problema de que la cantidad de material orgánico renovable en el combustible de hidrocarburo tiene que mantenerse tan baja como 5% en volumen. Como el gas de purga contiene altas cantidades de hidrógeno, una purga más alta significa que también se requiere un flujo más alto de hidrógeno de reposición de alta pureza costoso.

Por medio de la invención, es posible operar el hidrotratador con un contenido alto de material orgánico renovable y
25 al mismo tiempo es posible obtener un contenido elevado de hidrógeno en la corriente de reciclaje rica en hidrógeno, reduciendo también en consecuencia la necesidad de adición de hidrógeno sumamente costoso a través de fuentes externas.

El efluente de la etapa de hidrotratamiento se hace pasar a un separador caliente (unidad de fraccionamiento), en el que los productos gaseosos son retirados como la fracción ligera de la parte alta. Cantidades pequeñas de sulfuro de hidrógeno aún pueden estar presentes en esta corriente lo cual es venenoso para los catalizadores
30 convencionales de desplazamiento del gas de agua, en los que el monóxido de carbono reacciona reversiblemente con agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono. Por lo tanto, se prefiere que la etapa de desplazamiento del gas de agua sea una etapa de desplazamiento ácido que comprende catalizadores resistentes a azufre tales como catalizadores de cobalto-molibdeno.

Alternativamente, la fracción gaseosa de la parte alta del separador caliente puede ser depurada para retirar el sulfuro de hidrógeno antes de hacerla pasar a través de una etapa convencional de desplazamiento del gas de agua. Por lo tanto, la invención comprende además hacer pasar la fracción gaseosa de la parte alta de la etapa (c) a una unidad de recuperación de sulfuro de hidrógeno, en la cual un disolvente se pone en contacto con dicha corriente gaseosa, y retirar de dicha unidad de recuperación una corriente gaseosa con un contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, y retirar de dicha unidad de recuperación un disolvente que contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. La corriente gaseosa entonces se conduce a la etapa de desplazamiento del gas de agua. Como se utiliza en este documento, el disolvente es una sustancia con afinidad por sulfuro de hidrógeno, tal como amina.
40

La etapa de desplazamiento del gas de agua se selecciona del grupo que consiste en desplazamiento del gas de agua inferior, desplazamiento del gas de agua intermedio, desplazamiento del gas de agua alto, y combinaciones de las mismas. Para aprovechar la exotermia de la reacción de desplazamiento $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, en la que la producción de hidrógeno es favorecida a bajas temperaturas pero por otra parte la velocidad de reacción es lenta, la conversión a temperatura alta y baja se puede llevar a cabo en serie. En una realización particular, en la que el sulfuro de hidrógeno ha sido eliminado del gas, el desplazamiento del gas de agua es un desplazamiento del gas de agua a alta temperatura conducido a 350-500°C con por ejemplo catalizadores basados en hierro-cobre.
50

A fin de asegurar cantidades por lo menos estequiométricas de monóxido de carbono y agua durante la etapa del desplazamiento, se puede añadir vapor a la corriente de gas (fracción de la parte alta del separador caliente de la etapa (c)) o dicha corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono antes de conducir dicha etapa de desplazamiento. De esta manera, todo el monóxido de carbono presente en el gas se utiliza
55 en la reacción de desplazamiento para la producción de hidrógeno, ya que la reacción es impulsada a proceder hacia el lado de hidrógeno.

Subsiguiente a la etapa de desplazamiento del gas de agua, el gas enriquecido en hidrógeno, después del enfriamiento y el mezclado con agua, se hace pasar a un separador frío (unidad de fraccionamiento). Desde esta unidad, se retira una fracción gaseosa de la parte alta en forma de una corriente de reciclaje rica en hidrógeno, junto

con una fracción del fondo en forma de una corriente líquida de hidrocarburo que contiene el biodiésel sin azufre, y opcionalmente también una corriente de agua ácida que contiene por ejemplo bisulfato de amonio causado por la eliminación de algo del amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

5 Preferiblemente, la fracción gaseosa de la parte alta del separador frío es depurada en una unidad de lavado en la cual el disolvente es una amina. La corriente de efluente gaseoso obtenido de esta manera con un contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono se puede reciclar parcialmente al convertidor del desplazamiento del gas de agua a fin de convertir cualquier monóxido de carbono restante a dióxido de carbono, o se puede devolver completamente a la etapa de hidrot ratamiento. Por lo tanto, una porción de la corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de la etapa (f) se devuelve a la etapa (d) 10 (etapa de desplazamiento del gas de agua) al dividir dicha corriente gaseosa en por lo menos dos corrientes y devolver por lo menos una de estas corrientes a la etapa de hidrot ratamiento y por lo menos una de estas corrientes a la etapa de desplazamiento del gas de agua.

La corriente gaseosa de la unidad de lavado de amina, que ahora representa un efluente de gas purificado, se utiliza como una corriente de reciclaje de hidrógeno para el reactor de hidrot ratamiento y opcionalmente como gas de 15 enfriamiento entre los lechos catalíticos de dicho reactor.

No se desea la adición de agua a unidades de hidrot ratamiento bajo condiciones de hidrot ratamiento convencionales. Se sabe que la actividad catalítica de los catalizadores de hidrot ratamiento está relacionada con la presencia de sulfuros de los Grupos VI-B y VIII tales como Co, Mo, Ni, W, en particular mezclas de Co-Mo, Ni-Mo y 20 Ni-W soportados sobre alúmina, sílice, titania, zeolita Y o combinaciones de los mismos. Si el catalizador no está sulfurado completamente, su actividad disminuye drásticamente. De esta manera, la presencia de agua se evita normalmente en el hidrot ratamiento debido al riesgo de que los catalizadores sulfúricos vuelvan nuevamente a su estado oxidado con la pérdida concomitante de actividad catalítica.

También se ha descubierto que los catalizadores de hidrot ratamiento convencionales son capaces de establecer un equilibrio casi termodinámico para la reacción de desplazamiento del gas de agua en la etapa de hidrot ratamiento, y 25 todavía por adición de agua a la etapa de hidrot ratamiento, el equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua se desplaza incluso más hacia dióxido de carbono e hidrógeno sin afectar la capacidad de hidrodeshulfuración o hidrodeshnitricación del catalizador.

Por consiguiente, en todavía otra realización de la invención, se añade agua en una cantidad de 0,1 a 10% en peso de dicho combustible de hidrocarburo a la materia prima de la etapa (a), y/o a uno o más de los lechos fijos de 30 catalizador de hidrot ratamiento de la etapa (b).

La cantidad de agua añadida a la etapa de hidrot ratamiento depende del contenido de material orgánico renovable en el combustible de hidrocarburo. Mientras más alto sea el contenido de material orgánico renovable, más alta será la cantidad de agua añadida. Para un combustible de hidrocarburo que contiene hasta aproximadamente 20% en volumen de material orgánico renovable, la cantidad de agua añadida está preferiblemente en el intervalo de 1 a 8% 35 en peso del combustible de hidrocarburo, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 4% en peso. Para un combustible de hidrocarburo que contiene 100% de material orgánico renovable, la cantidad de agua añadida puede ser tan alta como 10% en peso.

Sin la adición de agua, el monóxido de carbono formado in situ se convierte por lo menos parcialmente a metano bajo el consumo de hidrógeno valioso. Al añadir agua a la etapa de hidrot ratamiento, se reduce la formación de 40 metano, y de esta manera se reduce el consumo asociado de hidrógeno valioso. Además, es posible obtener una relación de CO/CO₂ más baja y como resultado existe menor riesgo de envenenamiento del catalizador por la presencia de monóxido de carbono en el hidrot ratador. El agua también se puede añadir directamente a uno o más de los lechos fijos del catalizador de hidrot ratamiento.

Además, por la adición simple de agua, la cantidad de material orgánico renovable, preferiblemente biodiésel en el combustible de hidrocarburo que se hace pasar a la etapa de hidrot ratamiento se puede incrementar significativamente, por ejemplo de aproximadamente 5% en volumen de material orgánico renovable a 10% en volumen o 20% en volumen o aún más, por ejemplo 30% en volumen o aún 100% en volumen de biodiésel. Solo hasta niveles de aproximadamente 5% en volumen de material orgánico renovable en la materia prima es posible 45 operar el procedimiento de hidrot ratamiento sin desplazamiento y/o adición de agua. El otro componente en el combustible de hidrocarburo puede ser una fracción de aceite convencional tal como un gasóleo ligero, aceite cíclico ligero, gasóleo de coquizador o gasóleo obtenido al vacío (VGO). 50

En todavía otra realización de la invención, se añade agua a la materia prima y también a uno o más de los lechos fijos del catalizador de hidrot ratamiento.

La única figura muestra un diagrama simplificado de un procedimiento de acuerdo con una realización específica de la invención que comprende una etapa de hidrot ratamiento, circuito de reciclaje de hidrógeno asociado, etapa de 55 desplazamiento y adición de agua.

La corriente de materia prima 1 que contiene material orgánico renovable se calienta previamente (no mostrado) y se introduce al reactor de hidrot ratamiento 10 después de ser mezclada con la corriente de reciclaje de hidrógeno 2 para formar la corriente 3. La corriente 3 se calienta adicionalmente (no mostrado) y se envía a por lo menos un lecho catalítico 11 del reactor de hidrot ratamiento 10. Un efluente 4 que contiene producto diésel, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua y otros hidrocarburos ligeros se retira del reactor 10 y luego se enfría por vía del intercambiador de calor 12 por medio de la producción de vapor o el precalentamiento de la alimentación. El efluente enfriado entonces se conduce a un separador caliente (unidad de fraccionamiento) 13 en el que una fracción del fondo 5 se retira mientras que los componentes más ligeros que contienen monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, agua y otros hidrocarburos ligeros se recuperan como la fracción de la parte alta 6. Esta fracción de la parte alta se envía a la recuperación de hidrógeno al hacerla pasar a través de la unidad de desplazamiento del gas de agua ácido 14 que tiene un lecho fijo de catalizador de desplazamiento ácido 15 dispuesto en la misma. El vapor 7 se añade corriente arriba de la etapa de desplazamiento ácido para asegurar la reacción completa de monóxido de carbono a hidrógeno. El efluente 8 de la unidad de conversión se enfría por medio de la generación de vapor o intercambio de procedimiento (no mostrado) y se conduce a un separador frío (unidad de fraccionamiento) 16. Desde el separador frío, se retira una fracción de la parte alta rica en hidrógeno y se hace pasar a una unidad de lavado de amina 18. El efluente de gas purificado 2 de la unidad de lavado de amina 18 se utiliza parcialmente como corriente de reciclaje de hidrógeno para el reactor de hidrot ratamiento 10, y opcionalmente como gas de enfriamiento entre los lechos catalíticos 11. Una porción de la corriente 2 se recicla como la corriente 19 a la unidad de conversión del desplazamiento del gas de agua 14 para asegurar la eliminación completa del monóxido de carbono. Se añade agua como la corriente 21 a la materia prima de hidrocarburo 3 y como las corrientes 22, 23 a uno o más de los lechos fijos del catalizador de hidrot ratamiento 11. Una fracción del fondo 9 se retira entonces del separador frío 16 que contiene el producto diésel para el uso adicional como combustible renovable limpio para el transporte.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

La materia prima A (Tabla 1) es una mezcla de 20% en volumen de aceite de colza y 80% en volumen de gasóleo obtenido al vacío. El gasóleo obtenido al vacío puro se indica como la materia prima B. La materia prima A se hidrot rató en una planta piloto de paso único utilizando 105 ml de un catalizador de hidrot ratamiento (Ni y Mo impregnados sobre un soporte de alúmina). El caudal de la materia prima A fue 105 ml/h que corresponde a una LHSV de 1 h^{-1} . Se coalimentó 100% de hidrógeno (sin reciclaje) a una presión de 80 bares con la corriente líquida a un caudal de 73,5 Nl/h que corresponde a una relación de H_2/aceite de 700 Nl/1. La temperatura del reactor se mantuvo a 350°C. Se tomaron muestras del producto del efluente líquido. El gas de salida del reactor se analizó por medio de la cromatografía de gases.

Tabla 1

<u>Propiedades de la materia prima A y B usada en los siguientes ejemplos</u>		
Propiedad	materia prima A	materia prima B
S.G.	0,9139	0,9123
S (% en peso)	2,23	2,88
N (ppm en peso)	494	737
H (% en peso)	12,0	12,2
<u>Destilación simulada (°C)</u>		
5 % en peso	362,4	363,6
10 % en peso	376,6	376,4
30 % en peso	404,0	401,2
50 % en peso	422,2	416,4
70 % en peso	442,0	430,8
90 % en peso	606,2	450,2
95 % en peso	622,0	460,2

ES 2 602 332 T3

Con base en los caudales de aceite e hidrógeno, los análisis del producto líquido y la composición del gas de salida, se construyó la Tabla 2 que muestra los rendimientos (expresados como (g de producto/g de alimentación líquida) x 100%) y la composición del gas basada en el volumen.

5

Tabla 2

Propiedad	Productos de la materia prima A
<u>Análisis del producto líquido</u>	
H (% en peso)	13,5
S.G.	0,860
<u>Rendimientos (% en peso de alimentación reciente)</u>	
CO	0,39
CO ₂	0,41
H ₂ O	1,79
CH ₄	0,20
C ₂ H ₆	0,05
C ₃ H ₈	0,96
i-C ₄ +n-C ₄	0,07
H ₂ S+NH ₃	2,36
Producto líquido (C5+)	95,24
Consumo de H ₂ (N1/1)	148
<u>Composición del gas de salida (% en volumen)</u>	
CO	0,48
CO ₂	0,32
H ₂ O	3,49
CH ₄	0,43
H ₂	91,93
Otros hidrocarburos +H ₂ S+NH ₃	3,36
$(Y_{CO_2} Y_{H_2}) / (Y_{CO} Y_{H_2O})$	17,6

10

Como se puede observar a partir de la Tabla 2, las diferencias principales cuando se procesa la materia prima B en comparación a cuando se procesa una materia prima de hidrocarburo pura que no contiene o que solo contiene cantidades muy pequeñas de oxígeno, son la aparición de CO, CO₂ y H₂O, así como también rendimientos incrementados de CH₄ y C₃H₈ en el producto de fase gaseosa. El incremento en el rendimiento de C₃H₈ está dentro de la incertidumbre experimental consistente con la conversión completa de los triglicéridos en el aceite de colza. La conversión de HDS medida en tanto en este como en los siguientes ejemplos fue aproximadamente 96-97%.

Este ejemplo muestra que cantidades considerables de CO, CO₂ y H₂O se forman cuando se procesa una materia prima que contiene oxígeno, tal como aceites vegetales y/o grasas animales. Adicionalmente, el alto rendimiento de CH₄ indica que el CO formado se convierte parcialmente a CH₄, consumiendo en consecuencia hidrógeno valioso.

5 La constante de equilibrio K_p para la reacción de desplazamiento del gas de agua para una mezcla de gases ideales se puede escribir como

$$K_p = (Y_{CO_2} Y_{H_2}) / (Y_{CO} Y_{H_2O}) ,$$

10 en la que y_x representa la concentración de la fase gaseosa volumétrica del compuesto X (X = CO₂, H₂, CO, H₂O). A 350°C, el valor teórico de K_p es 20,7. A partir de los datos experimentales, se calcula un valor de 17,6, muy cercano al valor de equilibrio teórico. Por lo tanto, este ejemplo también muestra que un catalizador de hidrot ratamiento es efectivo a la hora de establecer el equilibrio termodinámico para la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

15 La materia prima A del Ejemplo 1 se procesa utilizando el mismo catalizador y condiciones (temperatura = 350°C, presión = 80 barg, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/aceite = 700 N1/1) como en el Ejemplo 1, sin embargo se añadió H₂O a la alimentación antes de que entrara al reactor. Se realizaron dos experimentos con 2,1 g de H₂O/h y 4,2 g de H₂O/h, respectivamente. Estos caudales de agua corresponden a 2,0% en volumen y 4,0% en volumen del caudal másico de la materia prima A. Los resultados se muestran en la Tabla 3, los rendimientos se calculan con base en el caudal de materia prima fresca (excluyendo el H₂O).

Tabla 3

<u>Propiedades de los productos en el Ejemplo 2</u>		
Propiedad	Producto procedente de la materia prima A. 2,1 g H ₂ O/h añadidos aguas arriba al reactor	Producto procedente de la materia prima A. 4,2 g H ₂ O/h añadidos aguas arriba al reactor
<u>Análisis del producto líquido</u>		
H (% en peso)	13,4	13,4
S.G.	0,861	0,862
<u>Rendimientos (% en peso de alimentación de HC reciente)</u>		
CO	0,31	0,25
CO ₂	0,63	0,82
H ₂ O	3,79	5,82
CH ₄	0,14	0,13
C ₂ H ₆	0,05	0,05
C ₃ H ₈	0,89	0,85
i-C ₄ +n-C ₄	0,05	0,05
H ₂ S+NH ₃	2,36	2,36
Producto líquido	95,30	95,34
Consumo de H ₂ (N1/1)	141	140
<u>Composición del gas de salida (% en volumen)</u>		

CO	0,37	0,29
CO ₂	0,48	0,60
H ₂ O	7,05	10,39
CH ₄	0,29	0,26
H ₂	88,67	85,48
Otros hidrocarburos +H ₂ S+NH ₃	3,14	2,98
$(Y_{CO_2} Y_{H_2})/(Y_{CO} Y_{H_2O})$	16,3	16,9

5 En estos ensayos, la conversión de azufre y nitrógeno fue similar a aquella observada en el Ejemplo 1. El rendimiento molar total de CO, CO₂ y CH₄ en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 2 está dentro de una constante de 5% para todos los experimentos con la materia prima A, con o sin inyección de agua. Esto demuestra que el CO y el CO₂ formados de la descarboxilación de aceite de colza reaccionarán únicamente a CH₄ y no a cualquier otro compuesto. Cuando se inyecta H₂O, el rendimiento de CH₄ disminuye, lo que significa que menos CO y CO₂ se transforma en CH₄. La formación de CH₄ y el consumo de hidrógeno asociado no son atractivos, y este ejemplo muestra que se pueden suprimir por medio de la inyección de H₂O.

10 Adicionalmente, la inyección de H₂O también desplaza el equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua hacia CO₂ y H₂. Como se puede observar a partir de la Tabla 3, los valores observados de K_p para la reacción de desplazamiento del gas de agua (16,3 y 16,9) están próximos al valor de equilibrio termodinámico (20,7) y al valor observado en el Ejemplo 1 (17,6), lo que significa que el catalizador aún es efectivo estableciendo el equilibrio en la reacción de desplazamiento del gas de agua, también en el caso en el que se añade H₂O a la alimentación. Consecuentemente, la relación molar de CO/CO₂ disminuye de 1,5 cuando no se añade H₂O (Ejemplo 1), a 0,77 (2,1 g de H₂O/h añadidos) y 0,49 (4,2 g de H₂O/h añadidos).

20 Adicionalmente, el nivel absoluto de CO en el gas de salida disminuye de 0,48% en volumen a 0,37% en volumen (2,1 g de H₂O/h añadidos) y 0,29% en volumen (4,2 g de H₂O/h añadidos). Cuando el gas efluente se recicla a la entrada del reactor, el CO y el CO₂ se acumularán en el circuito de gas de reciclaje si no se toman medidas para impedir esto. Como el CO y el CO₂ pueden inhibir la actividad del catalizador, es ventajoso eliminar el CO₂ del gas de tratamiento, por ejemplo por medio de una etapa de lavado de amina. El lavado de amina no elimina el CO, pero este ejemplo demuestra que por medio de la inyección de H₂O, se pueden lograr niveles más bajos de CO en el gas de tratamiento sin consumo de hidrógeno adicional.

25 Cuando están presentes cantidades más altas de H₂O en el reactor, la reacción de desplazamiento del gas de agua se desplaza hacia CO₂ y H₂. Adicionalmente, se suprime la metanación de CO a CH₄. Estos efectos conducen a un consumo de hidrógeno más bajo (141 y 140 N1/1) cuando se inyecta H₂O en comparación con el Ejemplo 1, en el que la materia prima A es procesada en ausencia de H₂O (consumo de H₂ de 148 N1/1). De esta manera, los presentes ejemplos demuestran que por medio de la inyección de H₂O se puede disminuir el consumo de hidrógeno total.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el hidrot ratamiento de un combustible de hidrocarburo, que comprende las etapas:
 - (a) formar una materia prima al combinar un combustible de hidrocarburo que contiene material orgánico renovable con una corriente de hidrógeno;
 - 5 (b) llevar a cabo el hidrot ratamiento de la materia prima de la etapa (a) en una etapa de hidrot ratamiento al poner en contacto dicha materia prima con por lo menos un lecho fijo de catalizador de hidrot ratamiento, proporcionando un efluente hidrot ratado que comprende agua;
 - (c) hacer pasar el efluente hidrot ratado que comprende agua de por lo menos uno de los lechos fijos de catalizador de la etapa (b) a un separador caliente y retirar del separador caliente una fracción de la parte alta que comprende agua y una fracción del fondo;
 - 10 (d) hacer pasar la fracción de la parte alta que comprende agua de la etapa (c) a una etapa de desplazamiento del gas de agua;
 - (e) hacer pasar el efluente de la etapa de desplazamiento del gas de agua de la etapa (d) a un separador frío y retirar del separador frío una fracción gaseosa de la parte alta en forma de una corriente de gas de reciclaje rico en hidrógeno;
 - 15 (f) hacer pasar la fracción gaseosa de la parte alta de la etapa (e) a una unidad de recuperación de sulfuro de hidrógeno en la que un disolvente se pone en contacto con dicha corriente gaseosa, y retirar de dicha unidad de recuperación una corriente gaseosa con un contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, y retirar de dicha unidad de recuperación un disolvente que contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono;
 - 20 (g) devolver la corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de la etapa (f) a la etapa (a), o
 devolver una porción de la corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de la etapa (f) a la etapa (a) al dividir dicha corriente gaseosa en por lo menos dos corrientes y devolver por lo menos una de estas corrientes a la etapa (a) y por lo menos una de estas corrientes a la etapa (d).
 - 25
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de hidrógeno de la etapa (a) es una corriente de gas de reciclaje de hidrógeno, un gas de reposición de hidrógeno o una combinación de ambos.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el contenido de material orgánico renovable en el combustible de hidrocarburo es por lo menos 5% en volumen.
- 30 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de hidrot ratamiento es una etapa de hidrosulfuración (HDS) y/o una etapa de hidrodesnitrogenación (HDN).
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de desplazamiento del gas de agua es una etapa de desplazamiento ácido.
- 35 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además pasar la fracción gaseosa de la parte alta de la etapa (c) a una unidad de recuperación de sulfuro de hidrógeno en la cual un disolvente se pone en contacto con dicha corriente gaseosa, y retirar de dicha unidad de recuperación una corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, y retirar de dicha unidad de recuperación un disolvente que contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.
- 40 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de desplazamiento del gas de agua se selecciona del grupo que consiste en desplazamiento del gas de agua inferior, desplazamiento del gas de agua intermedio, desplazamiento del gas de agua alto, y combinaciones de las mismas.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que antes de llevar a cabo la etapa de desplazamiento del gas de agua, se añade vapor a dicha fracción de la parte alta de la etapa (c) o dicha corriente gaseosa con contenido reducido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.
- 45 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se añade agua en una cantidad de 0,1 a 10% en peso de dicho combustible de hidrocarburo a la materia prima de la etapa (a), y/o a uno o más de los lechos fijos del catalizador de hidrot ratamiento de la etapa (b).

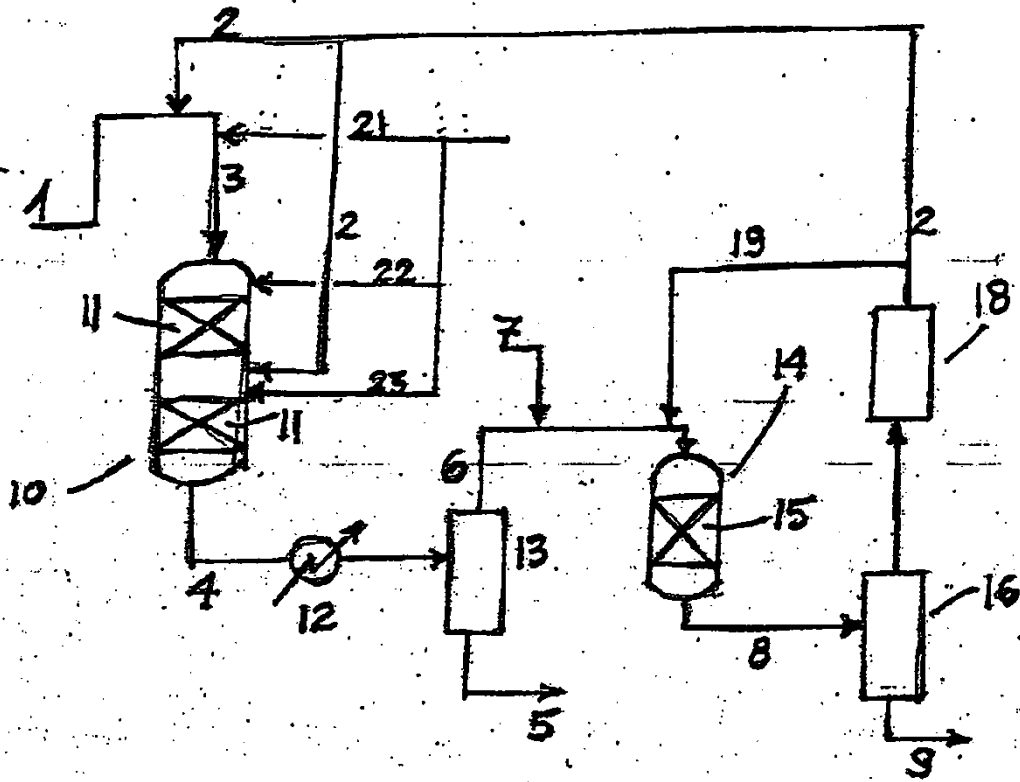


FIG.