

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 392**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 47/12 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

C10G 45/00 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2007 E 07251613 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 1857525**

54 Título: **Proceso para obtener n-parafinas a partir de aceite vegetal**

30 Prioridad:

17.04.2006 BR PI0601403

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

20.04.2017

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)**

**Avenida República do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR**

72 Inventor/es:

**DUARTE SANTIAGO, FERNANDO ANTONIO;
SOARES NOGUEIRA, WLAMIR;
FERREIRA FONTES, ANITA ELEONORA;
XIMENES LOWE, LELIA MARIA y
GOMES, JEFFERSON ROBERTO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 609 392 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

Proceso para obtener n-parafinas a partir de aceite vegetal

5 La presente invención se engloba dentro del campo de procesamiento de hidroconversión, más concretamente, en el procesamiento por hidroconversión de cargas de aceite vegetal añadidas a las cargas de petróleo, para ser exactos, a aceites de hidrocarburo de origen mineral, para la obtención de n-parafinas.

10 Las n-parafinas son materias primas para la producción de detergentes, insecticidas, y disolventes biodegradables, entre otros productos, que se obtienen, por lo general, a partir de hidrocarburos procedentes de fuentes minerales, tales como petróleo.

15 Las n-parafinas se producen comercialmente por el proceso de adsorción en un lecho percolador, después de un hidrotatamiento, a partir de queroseno como materia prima.

20 Las identificaciones sistemáticas moleculares se utilizan en general como los elementos adsorbentes. Estos contienen cristales de zeolita sintética en su estructura, con poros de tamaño limitado y uniforme, de modo que únicamente las n-parafinas contenidas en una mezcla de hidrocarburo gaseoso se adsorben a través de estos poros. Los compuestos denominados isómeros (isoparafinas, naftenos y aromáticos), que no tienen una cadena lineal, pasan por los espacios vacíos existentes, y salen por la parte superior de la unidad de adsorción. No obstante, una pequeña fracción de estos compuestos se retiene en los mesoporos del material adsorbente, el cual contamina el producto.

25 En consecuencia, después de la adsorción, el producto que contiene las parafinas normales se hidrata, con el fin de determinar su pureza, y se fracciona poco después en corrientes n-C₁₀/C₁₃ y n-C₁₄/C₁₅.

30 Debido a los costes asociados a la obtención de hidrocarburo como materia prima derivada del petróleo, que se agrava, en este caso, por la necesidad de petróleo parafínico, tal como, la marca de petróleo brasileño baiano, que cada vez es más raro, y teniendo en cuenta, a escala mundial, las cuestiones ambientales que se están viendo enormemente afectadas por las actividades económicas de la civilización moderna, la búsqueda de fuentes alternativas ha estimulado muchas investigaciones. Las fuentes de energía renovables han sido de particular interés ya que, además de contribuir a la mejora del medio ambiente, son capaces de convertirse en una fuente adicional de energía para algunas regiones del mundo.

35 En este contexto, los insumos agrícolas han sido objeto de creciente interés, en lo que respecta a su exploración como nueva forma de utilización o como inserciones en otros insumos tradicionales, hace que los insumos agrícolas sean económicamente atractivos.

40 Ejemplos importantes de estos son los aceites vegetales, que se componen básicamente de triglicéridos de ácidos grasos, y se extraen directamente de semillas vegetales, a través de procesos de presión y/o de extracción utilizando disolventes orgánicos. Además de sus aplicaciones reconocidas en las industrias alimentarias, los aceites vegetales también se utilizan en la industria cosmética, y en la producción de jabones, colorantes, lubricantes, y plásticos, entre otros.

45 Gracias a su gran extensión de tierra, y a su situación geográfica privilegiada, la agricultura, en Brasil, es particularmente relevante como factor de gran importancia para el desarrollo socioeconómico regional, mediante la exploración de la cultura extractivista del cultivo de tenencia de tierras agrícolas para su uso en diversos sectores productivos de la economía, incluyendo la producción de productos que podrían ser considerados fuentes de energía renovables.

50 Por consiguiente, en este momento existe un gran esfuerzo en la práctica por parte de Brasil en hacer que el uso de aceites vegetales sea viable en el sector energético, que en muchos casos, además de que sea económicamente más favorable, produce una ventaja significativa para el medio ambiente mediante la creación de productos que son menos agresivos y menos contaminantes con el medio ambiente.

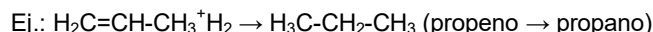
55 Por esto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías que produzcan insumos y productos que cumplan con las normativas ambientales que son más rígidas.

Técnica relacionada

60 El hidrotatamiento es un proceso catalítico, en el cual se utiliza hidrógeno a efectos de estabilizar diversos productos de compuesto de hidrocarburo y de eliminar compuestos indeseables, tales como: azufre, aromáticos, nitrógeno, y olefinas.

65 Como se conoce en el estado de la técnica, las principales reacciones que se producen en el reactor durante el proceso de hidrogenación son:

a. Saturación de olefinas - eliminación de cadenas insaturadas.



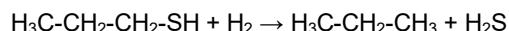
5 b. Saturación de compuestos aromáticos - transformación de los aromáticos en naftenos y después transformación de estos en compuestos saturados.

Ej.: benceno \rightarrow ciclohexano

c. Hidrodesulfuración (HDS) - eliminación del azufre

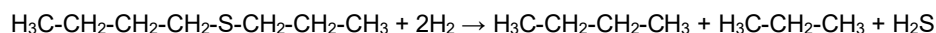
10

• MERCAPTANOS (R-SH):



15

• SULFUROS (R-S-R)



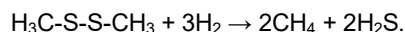
20

en los que la supresión de los compuestos previamente mencionados aumenta la concentración de butanos y propanos en la corriente.

• TIOFENOS - su hidrogenación aumenta la concentración de butanos.

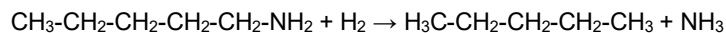
25

• DISULFUROS (R-S-S-R) - la supresión de estos compuestos aumenta la concentración de metano y sulfuro de hidrógeno.



30

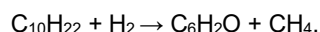
d. Hidrodesnitrogenación (HDN) \rightarrow eliminación de nitrógeno y, tras esta reacción, se produce un aumento en la concentración de pentano y amoníaco.



35

e. Desoxigenación \rightarrow eliminación de oxígeno

f. Hidrocrqueo \rightarrow cuando se produce una ruptura de grandes moléculas que producen gas ligero.



40

En el caso de la producción de n-parafinas, la etapa de hidrotratamiento sigue a la etapa inicial de adsorción, con el objetivo de purificar la corriente de n-parafinas así obtenida.

45

En este punto del proceso habitual, la presente invención añade un porcentaje de aceite de hidrocarburo vegetal en la corriente del proceso industrial, produciendo una mezcla con el aceite de hidrocarburo mineral, que se hidrotratará para obtener el producto de n-parafina, que se explicará con mayor detalle.

50

De acuerdo con la producción y/o necesidades operacionales, el aceite de hidrocarburo vegetal también puede ser sometido a un hidrotratamiento (HDT), en su estado puro, a condición de que se elija correctamente de acuerdo con la longitud de su cadena, que debe presentar preferentemente el mayor contenido posible en el intervalo de C_{12} - C_{14} con el fin de que cuando se someta al proceso sea más compatible.

55

Por consiguiente, el HDT de aceites de hidrocarburo vegetal puro, o en una mezcla de cualquier proporción con aceites de hidrocarburo mineral, producirá n-parafinas C_{10} - C_{13} adecuadas para su uso como insumos, tales como, materia prima para la producción de detergentes, ya que la carga de aceite de hidrocarburo vegetal que se introducirá en el proceso de tratamiento se selecciona correctamente para la producción de n-parafinas en el intervalo de interés de C_{10} - C_{13} , recurriendo a la tecnología de hidrorrefinado ya conocida, y mediante el uso de catalizadores comerciales disponibles.

60

La literatura de patentes expone algunos documentos para la hidrogenación de un medio de aceite vegetal, pero estos documentos no consideran su alcance en el intervalo pretendido cubierto por la presente invención.

65

Por ejemplo, la hidrogenación de aceites vegetales combinados con aceite mineral se conoce por la patente de Estados Unidos n.º 2.163.563, que procesa los aceites vegetales mezclados en una corriente de aceite mineral en presencia de hidrógeno a alta presión [5 MPa a 50,6 MPa (50 a 500 atmósferas)], utilizando un catalizador de Ni reducido soportado sobre alúmina. El aceite vegetal convertido se separa por destilación y el aceite mineral se recircula. No obstante, esta patente no implica el hidrotratamiento de una carga combinada de aceites de petróleo y

vegetal por un proceso de HDT.

La patente de Estados Unidos n.º 4.300.009 describe una conversión catalítica de anabolitos (sustancias que se forman en el proceso anabólico) como resinas, aceites y grasas vegetales en hidrocarburos líquidos, en presencia de zeolitas con un tamaño de poro eficaz mayor que 5 ångströms. Los productos generados tienen el punto de ebullición en el intervalo de los puntos de ebullición de la gasolina.

La patente de Estados Unidos n.º 5.233.109 describe un aceite crudo sintético producido por craqueo catalítico de un material de biomasa, tal como, aceite vegetal o animal en presencia de un catalizador que es alúmina con o sin sílice y/o un componente de zeolita y/o tierras raras y/u óxido de sodio. La reacción se lleva a cabo en presencia de un gas portador que puede ser aire, nitrógeno, argón, hidrógeno y un hidrocarburo obtenido en el refinado de petróleo.

La patente de Estados Unidos n.º 5.705.722 describe un proceso para producir aditivos para combustible diésel con un elevado número de cetano y funciona como agente para mejorar la ignición del combustible. En el proceso, la biomasa, que contiene una alta proporción de ácidos grasos insaturados, aceites de madera, grasas animales y otras mezclas, se somete a hidroprocesamiento poniendo la carga en contacto con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de hidroprocesamiento en condiciones de hidroprocesamiento a fin de obtener una mezcla de producto. Esta mezcla se separa y se fracciona entonces para obtener un producto de hidrocarburo con un punto de ebullición en el intervalo de los puntos de ebullición del diésel, este producto es el aditivo con un alto número de cetano. En este documento no se menciona la adición de un hidrocarburo de petróleo a la carga de biomasa que se está hidroprocesando.

La patente de Estados Unidos n.º 4.992.605 utiliza hidrorrefinado con un catalizador sulfurado (NiMo y CoMo) en presencia de hidrógeno (presión comprendida entre 4 y 15 MPa) y a una temperatura en el intervalo comprendida entre 350 °C y 450 °C.

Esta patente describe el procesamiento de aceites vegetales puros, tales como aceite de colza, girasol, soja, palma y madera, que es un residuo de la industria de la pasta de madera. El objetivo final en la refinería es obtener una corriente con un alto número de cetano a añadir al diésel; no obstante, se dañan las especificaciones a bajas temperaturas. Esta patente no tiene en cuenta una mezcla de un hidrocarburo con aceite vegetal en el hidrorrefinado.

La patente de Estados Unidos n.º 5.972.057 describe la transesterificación de aceites vegetales, aceites principalmente residuales utilizados en la fritura, con metanol y etanol, con el fin de producir un combustible similar al combustible diésel mineral, no obstante, el proceso implica el consumo de un reactivo caro (alcohol), pero sus subproductos (glicerina, etc.) deben separarse para evitar producir daños al motor.

El documento EP 1693432 se publicó entre la fecha de prioridad y la fecha de presentación de la presente memoria descriptiva; aunque tiene una fecha de prioridad anterior. Describe un proceso de hidroconversión de aceite vegetal para hidroconvertir una mezcla entre 1 al 75 % en masa de aceite o grasa natural y el aceite mineral restante, se hidroconvierte en un reactor en condiciones adecuadas de presión, temperatura, flujo de hidrógeno y utilizando un catalizador adecuado de los grupos VIII y VI B para obtener un producto diésel específico.

El documento US 4.374.020 describe un proceso de hidroconversión de aceites minerales, donde se utilizan un catalizador de hidroconversión esférico que tiene un diámetro superior a 6 mm, una superficie por encima de 200 m²/g, y una resistencia a la compresión por encima de 70 libras para reemplazar los materiales inertes que se utilizan para soportar o retener un lecho fijo de catalizador de hidroconversión adecuado.

Por lo tanto, a pesar de los avances en la tecnología, subsiste la necesidad de una técnica para un proceso de hidroconversión de aceites vegetales que pretende obtener n-parafinas.

La invención se refiere a un proceso de obtención de n-parafinas a partir de una mezcla de aceite vegetal y aceite de hidrocarburo mineral, en presencia de una corriente de hidrógeno y uno o más catalizadores de hidroconversión y en condiciones operacionales de reacciones de hidroconversión, para obtener n-parafinas, que comprende las etapas que consisten en:

- a) mezclar un flujo (I) que comprende uno o más aceites de hidrocarburo vegetal (C₁₂-C₁₄) y opcionalmente una o más grasas naturales (104, 105) con un flujo (II) que comprende aceite de hidrocarburo mineral (103);
- b) realizar el hidrotratamiento de la mezcla en un reactor de hidroconversión (206) en condiciones operacionales de reacciones de hidroconversión, en presencia de uno o más catalizadores y una corriente de hidrógeno (119);
- c) separar la corriente de hidrocarburo resultante después del hidrotratamiento, y dirigirla hacia un rectificador (D);
- d) recuperar la corriente de efluente resultante que comprende las n-parafinas; caracterizado por que dicho aceite de hidrocarburo mineral (103) es un queroseno y el hidrotratamiento se realiza en presencia de uno o más sulfuros metálicos de los elementos del grupo VI y uno o más sulfuros metálicos de los elementos del grupo VIII,

a una presión comprendida entre 7 MPa y 15 MPa, a una temperatura media del lecho catalítico comprendida entre 250 °C y 320 °C, a una velocidad espacial comprendida entre 0,5 h⁻¹ a 2 h⁻¹, y a una relación de carga de hidrógeno comprendida entre 200 nl de hidrógeno/l de una mezcla y 1.000 nl de hidrógeno/l de mezcla, para obtener un producto de n-parafina que presenta un contenido en C₁₀-C₁₃ comprendido entre 98 % y 100 %, y con un punto de ebullición en el intervalo de los puntos de ebullición del queroseno.

En un sentido amplio, el proceso descrito en el presente documento implica la hidroconversión de aceites vegetales seleccionados apropiadamente, por hidrotatamiento de una corriente de aceites de hidrocarburo vegetal, opcionalmente en presencia de grasas naturales, en una mezcla con aceite de hidrocarburo mineral, preferentemente en un intervalo de hasta 50 % en peso, incluso más preferentemente en un intervalo de hasta 30 % en peso de aceite de hidrocarburo vegetal sobre el peso total de la mezcla a procesar, siendo el resto de dicha mezcla compuesto de aceite de hidrocarburo mineral. Este flujo de mezcla se introduce en el reactor de hidrotatamiento, en condiciones operacionales detalladas a continuación, obteniendo como resultado, un flujo de producto con un nivel elevado de n-parafinas en el intervalo de C₁₀-C₁₃. La corriente de producto resultante de HDT tiene un punto de ebullición en el intervalo de los puntos de ebullición del queroseno.

El flujo (I) puede comprender una mezcla de aceite de hidrocarburo vegetal y grasa animal en cualquier proporción.

Resulta preferente que en el proceso de la invención, el flujo (I) se utilice en una proporción en peso de hasta 50 %, más particularmente hasta 30 %, con respecto al flujo (II).

En la presente invención, para convertir los aceites vegetales directamente en n-parafinas, se utiliza una tecnología de hidrorrefinado utilizando catalizadores comerciales disponibles.

La presente invención es fruto del desarrollo de un nuevo proceso de hidrotatamiento que implica una mezcla con aceites vegetales para la producción de una corriente de hidrocarburos (n-parafinas) en la que se utilizan reacciones de hidrocrackeo para reducir el número de átomos de carbono en las cadenas de los aceites vegetales utilizados, seguido por hidrotatamiento para suprimir los compuestos oxigenados, y seguido por hidrogenación de olefinas para suprimir los dobles enlaces. Para ello, se utilizaron catalizadores NiMo sulfurados y catalizadores CoMo sulfurados comerciales soportados sobre gamma alúmina.

El rendimiento de n-parafinas C₁₀-C₁₃ en el proceso de la presente invención obtenido a la salida del reactor de HDT, es del orden de 70 %-80 % de la carga procesada en dicho reactor, con buenos resultados en cuanto a la vida útil esperada del catalizador, no obstante, vislumbrando a través del proceso, ya que es la práctica habitual cuando se utilizan lechos catalíticos. Los siguientes subproductos se obtienen de estas operaciones: gas C₁ a C₅, CO₂, agua y C₁₃⁺.

En el caso específico de la presente invención, se procuró como componente aditivo para el hidrotatamiento, un aceite vegetal de cadena corta (C₁₂-C₁₄), puesto que esta es el tamaño de cadena característico del producto obtenido en las unidades de producción de n-parafinas.

En esta investigación se descubrió que los aceites adecuados para la aplicación en la presente invención son los aceites de laurilo, tales como: aceite de palmiste, obtenido de palmeras oleaginosas (*Elaeis guineensis*, Jacq.), aceite de babasú (*Orbignya speciosa*, Mart.) Barb. Rodr., y también se obtiene aceite de ouricuri o aceite de licuri de una palmera (*Syagrus Coronata* (Martius) Beccari), o cualquier otro aceite vegetal, siempre y cuando se cumpla con las condiciones antes mencionadas relacionadas con el tamaño de la cadena.

El proceso de hidroconversión se describe con mayor detalle y sus reivindicaciones se especifican en la presente solicitud.

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo esquemático del proceso de la invención.

Como se ha mencionado previamente, el co-procesamiento de aceites vegetales mezclados con aceite de hidrocarburo mineral en unidades industriales de hidrotatamiento es una alternativa para aumentar la producción de n-parafinas con un alto valor agregado de materias primas derivadas de fuentes renovables, tales como, aceites vegetales de cadena corta (C₁₂-C₁₄), los siguientes aceites son el material preferente para el proceso descrito en la presente invención: aceite de palmiste (*Elaeis guineensis*), aceite de babasú (*Orbignya speciosa*), y aceite de ouricuri/licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari), entre otros.

Otro factor importante en el aspecto operacional es que, con la dilución de aceite vegetal (AV), la unidad industrial puede operar a temperaturas de valor basal más bajo, lo que contribuye a reducir los costes del proceso en su conjunto.

El proceso de hidrotatamiento de acuerdo con la presente invención incluye el hidrotatamiento de un aceite de hidrocarburo vegetal, opcionalmente en presencia de grasas naturales, en una mezcla con aceite de hidrocarburo mineral, preferentemente en el intervalo de hasta 50 % en peso, y aún más preferentemente hasta 30 % de aceite

de hidrocarburo vegetal sobre el peso total de la mezcla de hidrocarburo a procesar, con el resto de dicha mezcla constituido por aceite de hidrocarburo mineral, en condiciones operacionales detalladas a continuación.

5 La carga de hidrocarburo mineral útil en el proceso es queroseno que, por lo general, se obtiene de la refinería. Su análisis, junto con los datos obtenidos a partir de las mezclas con aceites vegetales en las distintas proporciones valoradas, se encuentran en la Tabla 1 (al final), que presenta los parámetros antes de la carga mezclada que se somete a hidrot ratamiento.

10 La Tabla 1 muestra que los parámetros obtenidos a partir de mezclas de queroseno con aceites vegetales son muy semejantes a los representados por la carga de queroseno puro utilizada generalmente en el proceso de obtención de n-parafinas.

15 Los catalizadores utilizados en el hidrot ratamiento (HDT) son básicamente óxidos metálicos, que se convierten completa o parcialmente en sulfuros (fase activa) soportados sobre γ -alúmina (γ -Al₂O₃).

20 La conversión de los óxidos a sulfuros (sulfuración) se lleva a cabo en el propio reactor de hidrot ratamiento. La fase activa realiza las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. El soporte realiza la función básica de suministro a un área elevada específica, en la cual los componentes activos se encuentran dispersos, en forma de pequeñas partículas. Además, el soporte proporciona una resistencia mecánica y una estabilidad térmica, previniendo la sinterización (aglomeración de la fase activa). La γ -alúmina tiene un área específica entre 200 y 400 m²/g, con un volumen de poros de 0,5 a 1,0 cm³/g y una acidez débil a moderada. Está presente un efecto sinérgico entre los sulfuros metálicos de los grupos VI-B, (Mo y W) y VIII (Co y Ni), en las diferentes reacciones implicadas en el proceso de hidrot ratamiento, de modo que la actividad de los catalizadores que contienen sulfuros, de ambos grupos, es bastante superior a la actividad de los sulfuros individuales. Por lo tanto, los sulfuros mezclados se utilizan normalmente en la fase activa (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Co-W), con una relación óptima entre el grupo metálico VIII y el grupo metálico VI-B que permanece en un intervalo de 0,33 y 0,54.

• Condiciones operacionales

30 En el proceso de hidrot ratamiento para producir n-parafinas, la reacción tiene lugar en presencia de hidrógeno a alta presión el intervalo operacional de 7 MPa a 15 MPa, preferentemente en el intervalo de 10 a 12 MPa. La temperatura media de un lecho catalítico en el proceso descrito en el presente documento puede variar de 250 °C a 400 °C, aunque en el proceso de la invención resulta preferente entre 280 °C a 320 °C, con una velocidad espacial que oscila entre 0,5 h⁻¹ a 2 h⁻¹, preferentemente entre 1,2 h⁻¹ y 1,6 h⁻¹. El lecho catalítico puede dividirse en dos o más etapas con inyección de hidrógeno frío entre las etapas para el control de la temperatura, con una relación de hidrógeno/mezcla que oscila entre 200 nl de hidrógeno/l de mezcla a 1.000 nl de hidrógeno/l de mezcla, preferentemente entre 300 nl de hidrógeno/l de mezcla a 1.000 nl de hidrógeno/l de mezcla.

40 Las condiciones de reacción experimentales para el hidrot ratamiento se determinan por las condiciones típicas de una unidad HDT para n-parafinas. Los ensayos se planificaron de manera tal que para una misma condición experimental, se realiza siempre un ensayo con un aceite de hidrocarburo mineral puro (AM) sin la adición de aceite vegetal (AV), con el fin de determinar la eficiencia causada por la presencia del aceite vegetal que es objeto de estudio.

45 El proceso de la invención se describirá a continuación de forma operacional con referencia a la FIGURA 1 adjunta.

50 De acuerdo con la FIGURA 1, el aceite mineral (B) se dirige a través del conducto (101) a la bomba (201), que eleva la presión de la corriente a una presión operacional, una vez que el aceite se haya conducido por el conducto (102) hacia la batería de intercambiadores térmicos (204) y (203), que calienta el aceite, recuperando el calor de los productos del proceso. El producto calentado se presuriza y se dirige al conducto (103). El aceite vegetal (A) se introduce en la unidad por el conducto (104) y es bombeado por la bomba (202), que presuriza la corriente (105) a la presión de la unidad. Posteriormente, la corriente (105) se mezcla con la corriente (103), produciendo la corriente (106), que, a su vez, se mezcla con la corriente de gas recirculado (119) rica en hidrógeno, creando la corriente (107). La corriente (107) se lleva al horno (205), en el que se calienta hasta la temperatura de entrada del reactor (206) y forma una corriente (108).

60 Las reacciones son exotérmicas y, de esta manera, el aumento de la temperatura se produce a lo largo del lecho catalítico, y, en consecuencia, el producto de n-parafina procedente de la salida del reactor (206) tiene una temperatura superior a la temperatura de acceso (o entrada), creando la corriente (109) que tiene un nivel de C₁₀-C₁₃ que varía de 70 %-80 %, en el que una parte del calor se recupera a través de los intercambiadores (204) y (203) que calientan la carga de aceite mineral (B). La corriente (109) pasa por otro enfriador (207), utilizando esta vez agua refrigerada para condensar los productos ligeros formados que siguen a (110), que están separados de la corriente gaseosa en el vaso (208), en el que también se separa una corriente (111) de agua producida por el proceso y se envía al sistema de agua ácida (C) de la refinería para el tratamiento.

65

La corriente de hidrocarburo (112), que contiene el producto de n-parafinas procedente del hidrocrackeo del aceite de hidrocarburo vegetal y el aceite de hidrocarburo mineral se dirige a una torre rectificadora (D) (no mostrada), en la que se suprimen el gas de sulfuro y amoníaco producido por reacciones de HDS y HDH, respectivamente.

5 La corriente gaseosa (113) procedente de (208), es rica en hidrógeno sin reaccionar, pero también puede contener altos niveles de gas de sulfuro, que pueden dañar las reacciones; por lo tanto, el nivel de gas de sulfuro se mantiene por debajo de un nivel básico mínimo a través de una corriente (114) de purga (E). La corriente purgada (115) pasa por el crisol del reactor (o vaso) (209) para retener cualquier compuesto líquido que ha sido arrastrado, creando la corriente (116), que es comprimida por el compresor (210) hasta la presión de acceso (o entrada) en el horno (205),
10 creando la corriente (117). La corriente (117) se mezcla con la corriente (118), que contiene hidrógeno puro para compensar el hidrógeno consumido, produciendo una corriente rica en hidrógeno (119) que se mezcla después con la corriente (106) a la entrada del horno (205).

15 El producto de n-parafina en la parte inferior de la torre rectificadora (D) pasa por dos columnas de fraccionamiento (no representadas en la Figura) utilizadas para separar las tres corrientes, C_{10^-} , $C_{10-C_{13}}$ y C_{13^+} .

La prueba de la viabilidad técnica del proceso propuesto se describirá a continuación en base a la evaluación de la calidad y el aumento de la producción de n-parafinas.

20 • Contenido normal en parafina $C_{10-C_{13}}$

La calidad del producto después del procesado de acuerdo con la presente invención, medida a la salida de la torre rectificadora (D), se asocia con el contenido de pureza obtenido en las corrientes de n-parafinas $C_{10-C_{13}}$ que se analizaron por cromatografía de gases, muestra una concentración de más del 98 % en peso, ya que el contenido
25 máximo permitido para la ramificación de estos productos no debe ser superior al 2 %.

Como era de esperar, a partir del concepto de la invención, el producto líquido que resulta del procesamiento de la mezcla de aceite de hidrocarburo vegetal y aceite de hidrocarburo mineral de acuerdo con la invención, se compone básicamente de hidrocarburos lineales, con un contenido en n-parafinas $C_{10-C_{13}}$ muy similar al obtenido utilizando
30 solo queroseno como único insumo, como se muestra en el gráfico 1.

De acuerdo con este parámetro, los resultados obtenidos mediante el procesamiento de hidrotreamiento de una mezcla de cargas vegetales y minerales de acuerdo con la presente invención, indica un aumento de la masa en la producción de n-parafinas, principalmente de la corriente de $C_{10-C_{13}}$ que muestra la viabilidad del uso de este tipo de
35 mezcla cuando la materia prima mineral en las refinerías no es suficiente para cumplir con la demanda de n-parafinas $C_{10-C_{13}}$ sin dejar de utilizar el mismo proceso industrial.

• Densidad de los productos

40 La Tabla 2 (al final) muestra que en función de la concentración de aceite vegetal en la carga de hidrotreamiento, la densidad y el índice refractario del producto pueden mantenerse constantes o presentar valores ligeramente superiores a los valores presentados por los productos producidos por el procesamiento de una carga de queroseno puro, y que estas pequeñas alteraciones no son lo suficientemente significativas como para influir en los resultados cuando se emplea el proceso previsto de mezclas, tal como el presentado a continuación.

45 • Análisis de los contenidos en aromáticos

Otra especificación a controlar es que el contenido en productos aromáticos debe ser inferior al 0,7 % en peso.

50 En la Tabla 3 (al final), puede observarse que la adición de aceite de hidrocarburo vegetal mantiene o reduce el nivel de aromáticos en el producto final, en comparación con el procesamiento de una carga de queroseno puro, que en términos ambientales, contribuye muy favorablemente con el proceso.

• Aumento de la producción

55 Como puede observarse por los resultados obtenidos, el aumento de la producción obtenida por HDT de la mezcla de aceite de hidrocarburo vegetal con una carga normal de aceite de hidrocarburo mineral se relaciona con casos en los que la baja disponibilidad de aceite mineral impide el cumplimiento total de la producción y las demandas del mercado de consumo. Mediante el uso de este proceso, se aumenta la producción de $C_{10-C_{13}}$, así como la
60 producción de la corriente de C_{13^+} (que se utiliza como fluido de perforación). Los gráficos 2 y 3 muestran a continuación el porcentaje de aumento de la producción de n-parafinas ($C_{10-C_{13}}$ y C_{13^+} , respectivamente) de acuerdo con la adición de diferentes concentraciones de aceite vegetal a queroseno.

65 La descripción de este proceso, así como las Figuras, Gráficos y Tablas anexas a este documento, demuestran la excelencia de la presente invención en el sentido que en el procesamiento de hidrotreamiento se presenta un proceso en el que se añade una cantidad de un aceite natural o grasa natural a una carga de hidrocarburo de

petróleo.

El proceso de la presente invención supera los problemas resultantes de la necesidad de un aumento de la producción de n-parafinas en situaciones en las que la disponibilidad de queroseno está limitada por la capacidad de refinado en la unidad operacional, ofreciendo una alternativa de insumos en los cuales se producirá el procesamiento normal de n-parafinas con características mejoradas además de un aumento de la ponderación que se traduce en ventajas económicas en los resultados finales. Asimismo, es posible adaptar la naturaleza del aceite vegetal utilizado para fines de refinación en términos del contenido en C₁₀-C₁₃ del producto de n-parafina obtenido, y también proporciona un aumento en la producción de C₁₃⁺, que puede ser el doble del que se obtendría mediante el uso de queroseno puro. La producción de C₁₃⁺ es valiosa como activos productivos, debido al hecho de que sus cualidades hacen que sea un producto utilizado en la industria petrolífera como fluido de perforación.

Aunque esta invención se ha presentado con sus implementaciones preferentes con respecto a algunas de las composiciones de la mezcla de carga de queroseno y aceite vegetal que se someterá a hidrotratamiento, y la memoria descriptiva descrita hasta el momento, se considera que es suficiente para permitir a los versados en la tecnología poner en práctica la invención.

Los aceites vegetales de otros tipos que son funcionalmente equivalentes y que cumplen con los requisitos fundamentales de uso de la presente invención pueden utilizarse igualmente en el proceso de la presente invención.

De esta manera, varias modificaciones de la invención, en lo que respecta a la naturaleza y al intervalo de contenido de aceite de hidrocarburo vegetal/mineral a utilizar en las mezclas de aceite de hidrocarburo vegetal/mineral, además de las presentadas y descritas en el presente documento, resultarán evidentes para aquellos versados en la tecnología de la descripción presentada, que se experimenta de acuerdo con el aumento en las fracciones de n-parafinas con el objetivo de ganancias económicas de acuerdo a sus destinos y usos industriales. Dichos cambios se introducen en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

TABLA 1

PARÁMETROS DE LAS MEZCLAS ANTES DE HDT						
Cargas	Queroseno sin aceite vegetal	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de babasú	Queroseno al 30 % por vol. de aceite de babasú	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de ouricuri	Queroseno al 30 % por vol. de aceite de ouricuri	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de palmiste
Densidad a 20/4 °C	0,7493	0,7666	0,8009	0,7669	0,8012	0,7662
Índice de refracción a 20 °C	1,4230	1,4270	1,4340	1,4270	1,4333	1,4269

TABLA 2

PARÁMETROS DE LAS MEZCLAS DESPUÉS DE HDT						
Cargas después de HDT	Queroseno sin aceite vegetal	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de babasú	Queroseno al 30 % por vol. de aceite de babasú	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de ouricuri	Queroseno al 30 % por vol. de aceite de ouricuri	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de palmiste
Densidad a 20/4 °C	0,7497	0,7495	0,7518	0,7494	0,7505	0,7499
Índice de refracción a 20 °C	1,4227	1,4227	1,4243	1,4226	1,4230	1,4224

TABLA 3

CONTENIDO EN AROMÁTICOS DESPUÉS DE HDT						
Cargas después de HDT	Queroseno sin aceite vegetal	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de babasú	Queroseno al 30 % por vol. de aceite de babasú	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de ouricuri	Queroseno al 30 % por vol. de aceite de ouricuri	Queroseno al 10 % por vol. de aceite de palmiste
Nivel de aromáticos en ~- parafinas por % de UV (IFP) en peso	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
En el que UV (IFP): Procedimiento del método ultravioleta del Instituto Francés del Petróleo						

GRÁFICO 1

CONTENIDO EN N-PARAFINAS C₁₀-C₁₃ DEL PRODUCTO TRAS HDT

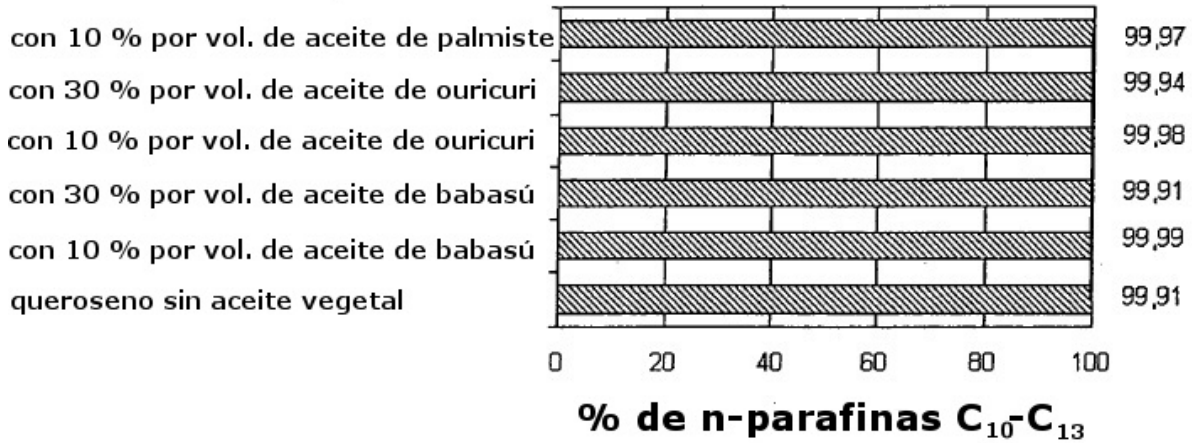


GRÁFICO 2

AUMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE PARAFINAS C₁₀-C₁₃

CARGA

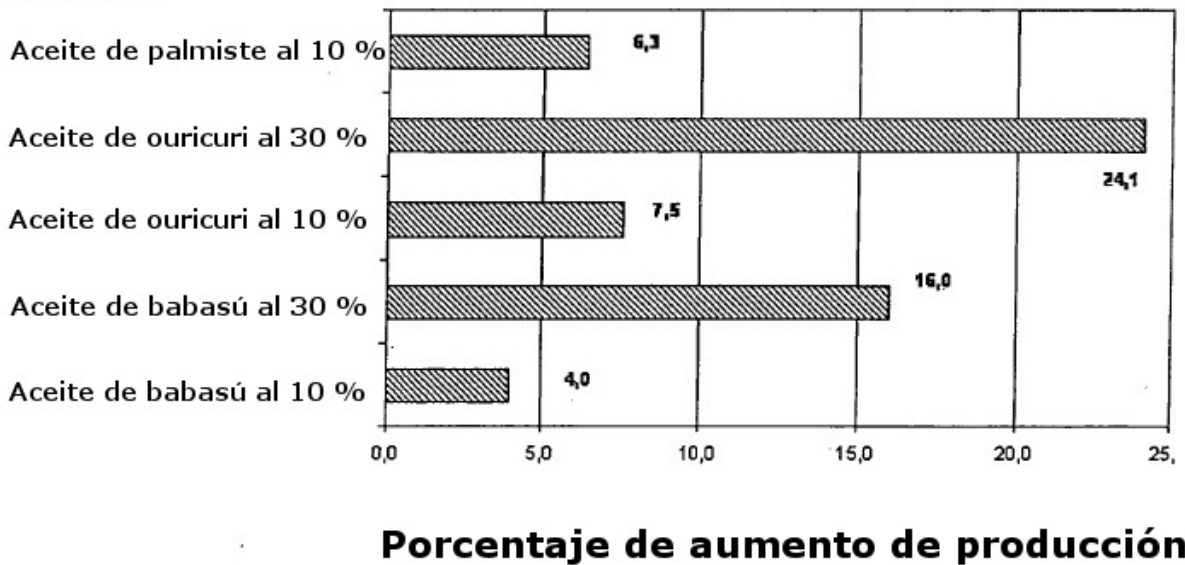
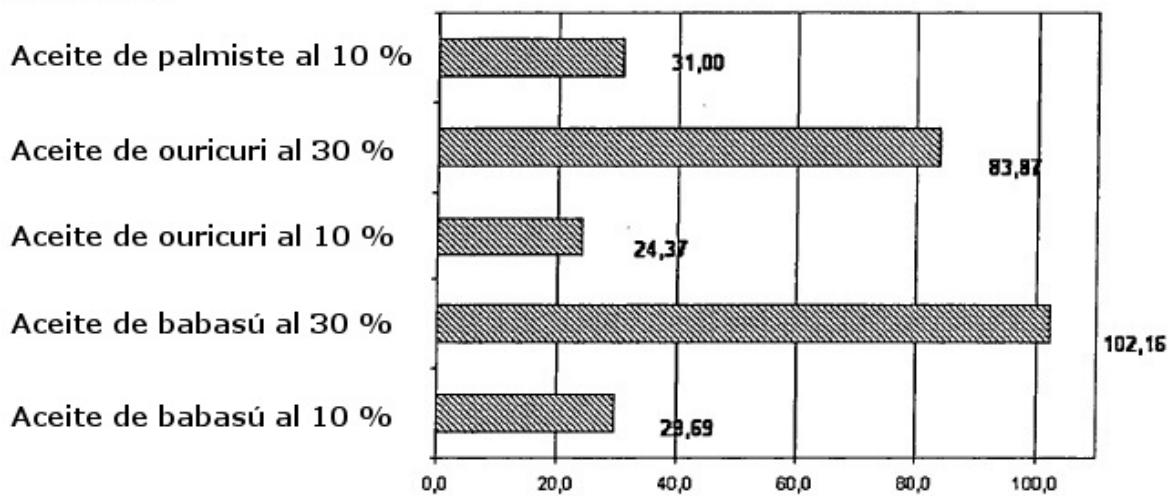


GRÁFICO 3

AUMENTO DE LA PRODUCCIÓN DE PARAFINAS C₁₃⁺

CARGA



Porcentaje de aumento de producción

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para obtener n-parafinas a partir de una mezcla de aceite vegetal y aceite de hidrocarburo mineral, en presencia de una corriente de hidrógeno y uno o más catalizadores de hidroconversión y en condiciones operacionales de reacciones de hidroconversión, para obtener n-parafinas, que comprende las etapas que consisten en:
- 5 a) mezclar un flujo (I) que comprende uno o más aceites de hidrocarburo vegetal (C_{12} - C_{14}) y opcionalmente una o más grasas naturales (104, 105) con un flujo (II) que comprende aceite de hidrocarburo mineral (103);
- 10 b) realizar el hidrotratamiento de la mezcla en un reactor de hidroconversión (206) en condiciones operacionales de reacciones de hidroconversión, en presencia de uno o más catalizadores y una corriente de hidrógeno (119);
- c) separar la corriente de hidrocarburo resultante después del hidrotratamiento, y dirigirla hacia un rectificador (D);
- 15 d) recuperar la corriente de efluente resultante que comprende las n-parafinas; **caracterizado por que** dicho aceite de hidrocarburo mineral (103) es un queroseno y el hidrotratamiento se realiza en presencia de uno o más sulfuros metálicos de los elementos del grupo VI y uno o más sulfuros metálicos de los elementos del grupo VIII, a una presión comprendida entre 7 MPa y 15 MPa, a una temperatura media del lecho catalítico comprendida entre 250 °C y 320 °C, a una velocidad espacial comprendida entre 0,5 h^{-1} a 2 h^{-1} , y a una relación de carga de hidrógeno comprendida entre 200 nl de hidrógeno/l de una mezcla y 1.000 nl de hidrógeno/l de mezcla, para obtener un producto de n-parafina que presenta un contenido en C_{10} - C_{13} comprendido entre 98 % y 100 %, y con un punto de ebullición en el intervalo de los puntos de ebullición del queroseno.
- 20
2. El proceso según la reivindicación 1, donde la temperatura media del lecho catalítico está comprendida entre 280 °C y 320 °C.
- 25
3. El proceso según las reivindicaciones 1 o 2, donde el flujo (I) comprende uno o más de los aceites siguientes: aceite de palmiste (*Elaeis guineensis*), aceite de babasú (*Orbignya speciosa*), y aceite de ouricuri/licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari).
- 30
4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el flujo (I) comprende una mezcla de aceite de hidrocarburo vegetal y grasa animal en cualquier proporción.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el flujo (I) se utiliza en una proporción en peso de hasta 50 % con respecto al flujo (II).
- 35
6. El proceso según la reivindicación 5, donde el flujo (I) se utiliza en una proporción en peso de hasta 30 % con respecto al flujo (II).
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, cuyo proceso comprende además la etapa que consiste en pasar la n-parafina por dos columnas de fraccionamiento para separarla en corrientes de producto C_{10^-} , $C_{10^-C_{13}}$ y C_{13^+} .
- 40

FIG. 1

