

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 273**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015 PCT/EP2015/061813**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015 E 15726109 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3149112**

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

30 Prioridad:

29.05.2014 IT MI20140992

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

16.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RISPOLI, GIACOMO FERNANDO;
BELLUSSI, GIUSEPPE;
CALEMMA, VINCENZO y
DE ANGELIS, ALBERTO RENATO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 748 273 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para transformar una refinería convencional de aceites minerales en una biorrefinería

5 La invención se refiere a un método para transformar una refinería convencional de aceites minerales en una nueva biorrefinería, en el que dicha biorrefinería se caracteriza por un esquema de producción que permite el tratamiento de materias primas de origen biológico para la producción de biocombustibles con alta productividad y una reducción en el consumo de hidrógeno.

10 Este método permite la reutilización de las plantas existentes, permitiendo, en particular, la transformación de las plantas de hidrodesulfuración en plantas de producción de fracciones de hidrocarburos que pueden usarse como combustible diésel o como componentes de combustible diésel, a partir de una mezcla de origen biológico que contenga triglicéridos posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres, en la que dicha producción se efectúa, a través de modificaciones e integraciones adecuadas de la planta existente, con una alta productividad y reducción o
15 eliminación de fenómenos de corrosión. Dichos fenómenos de corrosión generalmente se deben a impurezas de cloro normalmente presentes en las materias primas que contienen triglicéridos.

Junto con el combustible diésel, las plantas que resultan de la renovación de las plantas de desulfuración según el método de la presente invención, también producen alícuotas de nafta, que en consecuencia también es un producto
20 derivado de mezclas de origen biológico.

Mediante este método, los equipos existentes de unidades de hidrodesulfuración se pueden reutilizar mediante reorganizaciones e integraciones que permiten obtener una nueva configuración, que es adecuada para efectuar procesos para la producción de bases de combustible a partir de mezclas biológicas, en particular, para la producción
25 de diésel y combustible para aviones: estas reorganizaciones e integraciones son capaces, con costes reducidos, de proporcionar una mayor eficiencia que la de las plantas de transformación de triglicéridos, ya sea que se hayan construido específicamente para un proceso de transformación directa de glicéridos en fracciones de hidrocarburos mediante hidrodesoxigenación seguida de hidroisomerización, u obtenido mediante la reorganización de plantas existentes como se describe en la documentación WO2014/033762.

30 Además, como la unidad de hidrodesulfuración normalmente se inserta en el contexto de una refinería, su reorganización para convertirse en una unidad de transformación de cargas biológicas en diésel permite que los productos y subproductos de la misma refinería sean explotados en el proceso de transformación de material biológico mediante la integración de unidades de refinería que las producen con la nueva configuración y el nuevo uso de la
35 unidad de hidrodesulfuración, que también permite el uso de todos los servicios auxiliares normalmente presentes en una refinería.

El uso de aceites vegetales en motores diésel se remonta a Rudolf Diesel, quien, en 1900, demostró la capacidad de los motores diésel de funcionar con aceite de maní. Durante la segunda guerra mundial, tanto el aceite de palma como
40 el de maní se usaron en África como combustible para vehículos militares. Después de la guerra, el desarrollo tecnológico condujo a un uso casi exclusivo de combustibles derivados del petróleo; además, los motores diésel se mejoraron enormemente, principalmente con respecto a los inyectores y los sistemas de control, hasta tal punto que hubo poca disposición a usar combustibles que no fueran gasóleo. Al mismo tiempo, los combustibles vegetales se abandonaron progresivamente debido a los altos costes de producción y la falta de constancia en la calidad del
45 producto.

Durante la crisis del petróleo de los años setenta, se volvió a centrar la atención en el uso de aceites vegetales como combustibles diésel, pero esto fue difícil por varias razones (formación de costras en la cámara de combustión, bloqueo de los inyectores, dilución del lubricante). Por lo tanto, las actividades de investigación se enfocaron en la preparación
50 de ésteres metílicos o etílicos a partir de aceites vegetales y su uso en motores diésel. Los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos se obtienen a partir de aceites vegetales mediante transesterificación con metanol o etanol.

En los años ochenta se propuso un enfoque alternativo para la conversión de aceites vegetales que consiste en la hidrogenación forzada de estos para producir fracciones de hidrocarburos con un punto de ebullición compatible con
55 los combustibles diésel obtenidos del petróleo. La hidrogenación forzada de aceites vegetales provoca la eliminación de oxígeno mientras al mismo tiempo se forma una mezcla de H₂O, CO₂ y CO, en proporciones recíprocas que varían según las condiciones operativas. Los componentes de partida se transforman así predominantemente en hidrocarburos con respecto a los triglicéridos, y también a los ácidos grasos y la glicerina. Se pueden formar pequeñas cantidades de alcoholes libres junto con los hidrocarburos.

60 La reacción de hidrogenación forzada de los aceites grasos para producir combustibles líquidos fue estudiada, por ejemplo, nuevamente en los años ochenta, por Nunes et al., quienes, en el artículo titulado "Hydrocraquage sous pression d'une huile de soja: proce d'etude et encanto general de la transformación" (Rev. Inst. Fr. Pet. of 1086, vol. 41, página 421 en adelante) describen el hidrocraqueo del aceite de soja con un catalizador bifuncional. A una temperatura superior a 673 K, se observan descarbonilación y descarboxilación de los ácidos grasos, junto con una fuerte hidrogenólisis debido a la presencia del catalizador metálico. Los principales productos son los hidrocarburos
65

de cadena lineal.

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

10 La patente de los Estados Unidos 4.992.605 describe un proceso para producir fracciones de hidrocarburos en el rango de C₁₅-C₁₈ mediante la hidrogenación de aceites vegetales como el aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de pino). Esta fracción de hidrocarburos se compone predominantemente de parafinas lineales (C₁₅-C₁₈) y se caracteriza por un alto índice de cetano, que es tal que puede usarse como un mejorador de cetano.

15 En "Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement", Bioresources Technology 56 (1996), páginas 13 a 18, se resume la solicitud descrita en la documentación US 4.992.605, a escala de laboratorio para producir un producto hidrogenado a partir de aceite de canola.

20 La documentación EP 1396531 describe un proceso para la producción de componentes de hidrocarburos a partir de mezclas de origen vegetal o animal. Se describe la formación de una mezcla con un contenido de isoparafinas del 73 %. El proceso comprende una etapa de prehidrogenación, una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y una etapa de isomerización que funciona utilizando el principio de flujo a contracorriente.

25 La documentación EP 1728844 describe un proceso para la producción de componentes de hidrocarburos a partir de mezclas de origen vegetal o animal. El proceso comprende una etapa de pretratamiento de la mezcla de origen vegetal para eliminar contaminantes, tales como, por ejemplo, metales alcalinos, seguida de una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y posiblemente una etapa de isomerización.

30 La documentación EP 2084245 describe un proceso para la producción de una mezcla de hidrocarburos que puede usarse como combustible diésel o componente diésel mediante la hidrodeseoxigenación de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres, como por ejemplo, aceites vegetales, tales como aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de pino), seguido de hidroisomerización en catalizadores específicos, lo que permite obtener mezclas de hidrocarburos en los que el contenido de las isoparafinas puede superar el 80 %, mientras que el porcentaje restante son n-parafinas.

35 La reglamentación actual requiere que los componentes de combustible de fuentes renovables, por ejemplo, de mezclas de origen biológico que contengan ésteres de ácidos grasos, estén presentes en los combustibles en un porcentaje de alrededor del 4,5 % (referido al valor calorífico) para 2012, que debería ser igual al 5,0 % a lo largo del 2014 y alcanzará el 10 % en 2020, según Dlg. n° 28 de 2011 que implementa la Directiva Europea 2009/28/CE.

40 El componente biológico diésel que se usa actualmente en la mayoría de los casos es FAME (éster metílico de ácido graso, por su siglas en inglés), es decir, una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de la transesterificación con metanol de triglicéridos contenidos en aceites vegetales. Pese a que su uso está muy difundido, FAME tiene desventajas desde el punto de vista de la calidad, debido al bajo valor calorífico (aproximadamente 38kJ/kg) y a sus débiles propiedades de frío (punto de nube de -5 °C a +15 °C). Además, como FAME tiene una mayor hidrofiliia con respecto a los gasóleos homólogos de origen mineral, puede causar contaminación en los tanques. También tiene una baja estabilidad debido a la presencia de enlaces dobles en la cadena alquílica y, en presencia de oxígeno atmosférico, tiende a formar cauchos y otros productos no deseados. La posible presencia de bacterias puede causar que se acumule suciedad y, por lo tanto, ensuciar los filtros. FAME también tiende a disolverse en aceite lubricante. Por estas razones, varias compañías automotrices desaconsejan el uso de FAME en sus motores. Esto da como resultado la posibilidad de usar FAME en una cantidad máxima limitada que, como tal, no cumple con el estándar requerido por la directiva 2009/28/CE (RED) para la promoción del uso de energía de fuentes renovables y la directiva 2009/30/CE (FQD) para la calidad del producto.

55 Por lo tanto, se siente la necesidad de producir componentes de mayor calidad para diésel de origen biológico y, en consecuencia, la necesidad de aumentar la producción de diésel de origen biológico, a corto plazo, en particular utilizando tecnologías que producen componentes de mayor calidad. Por lo tanto, se requieren nuevas plantas especializadas para afrontar la necesidad de aumentar la capacidad de producción de componentes biológicos de alta calidad.

60 En vista de la construcción de plantas nuevas, que requieren mucho tiempo e inversiones altas, sobre todo, para los reactores, que deben funcionar con altos niveles de presión de hidrógeno, para los compresores y para otras máquinas y para la construcción de una planta de producción de hidrógeno, está clara la necesidad de encontrar soluciones alternativas que permitan la explotación de las unidades de producción existentes mediante la modernización de plantas que ya existen de la manera menos invasiva y más económica posible.

65

La documentación WO 2014/033762 describe un método para convertir una refinería de aceite mineral convencional en una biorrefinería caracterizada por un esquema de producción que permite el tratamiento de materias primas de origen biológico para la producción de biocombustibles, predominantemente biodiésel de alta calidad: este método permite que se puedan reutilizar las plantas existentes, permitiendo, en particular, la transformación de una refinería que contiene un sistema que comprende dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, en una biorrefinería que contiene una unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico mediante hidrodesoxigenación e isomerización. Sin embargo, la hidrodesoxigenación directa de los triglicéridos crea, a nivel de planta, algunos problemas de corrosión, debido a la presencia de cloro en la materia prima, y también requiere una línea de reciclaje al reactor de hidrodesoxigenación que tenga el tamaño suficiente como para permitir hasta 80 % de reciclaje. Este tipo de reciclaje es necesario debido a la alta exotermia de la reacción y para evitar los fenómenos de taponamiento del reactor de hidrogenación causados por la formación de cauchos.

Ahora se ha encontrado un método para transformar unidades de hidrodesulfuración en unidades renovadoras de mezclas de origen biológico, basadas en triglicéridos, en biocomponentes para combustibles, que resuelve los inconvenientes revelados en el estado de la técnica.

El nuevo método comprende algunas integraciones e instalaciones particulares nuevas que se añadirán a las descritas en la documentación WO 2014/033762 y que permiten obtener una biorrefinería con una nueva configuración en la que se superan los límites descritos anteriormente referidos a problemas relacionados tanto con la corrosión como con el calor de reacción en la transformación de hidrodesoxigenación. La nueva configuración también permite el consumo de menos hidrógeno y la recuperación de glicerina, que a su vez puede ser explotada comercialmente.

Por lo tanto, este método es de particular interés dentro del contexto económico actual, que prevé una reducción en la demanda de productos petroleros y márgenes de refinería, permitiendo que el ciclo de producción se modifique mediante la transformación de unidades de hidrodesulfuración ya existentes en las refinerías de petróleo, en unidades de producción de mezclas de hidrocarburos que pueden usarse como combustibles, a partir de mezclas de origen biológico, superando, al mismo tiempo, los límites y los problemas que enfrentan las soluciones técnicas conocidas.

La conversión de mezclas de origen biológico en biocomponentes que puede efectuarse en la biorrefinería obtenidas mediante el método de la presente invención consiste en la producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen glicéridos, mediante su hidrólisis, hidrodesoxigenación y hidroisomerización: dicha conversión se indica a continuación con el nombre de "proceso hidro-HDO/ISO". Por lo tanto, el "proceso hidro-HDO/ISO" se refiere a un proceso para producir, como producto principal, una fracción de hidrocarburos que puede usarse como combustible diésel, o como componente de un combustible diésel, a partir de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos y que contiene posiblemente ácidos grasos libres, que comprende las siguientes etapas:

1. Hidrólisis de la mezcla de origen biológico que contiene los glicéridos correspondientes a los ácidos grasos y glicerina (división);
2. Hidrodesoxigenación de la mezcla que contiene ácidos grasos resultante de la etapa (1), tras la eliminación de la glicerina;
3. Hidroisomerización de la mezcla resultante de la etapa (2), tras un posible tratamiento de purificación.

En particular, el proceso comprende las siguientes fases:

(a) hacer reaccionar la mezcla de origen biológico que comprende glicéridos con agua a una temperatura preferiblemente dentro del rango de 150-400 °C y una presión preferiblemente dentro del rango de 1-20 MPa, formando al menos una mezcla de ácidos grasos y glicerina;

(b) separar dicha glicerina de dicha mezcla de ácidos grasos;

(c) someter dicha mezcla de ácidos grasos a hidrodesoxigenación catalítica en presencia de hidrógeno, lo que permite obtener un producto de reacción que comprende:

(i) al menos un efluente gaseoso que comprende hidrógeno, vapor de agua, CO₂ y posiblemente CO,

(ii) al menos una fracción de hidrocarburos diésel que comprende una mezcla de parafinas sustancialmente lineales;

(d) separar dicha fracción de hidrocarburos diésel de dicho producto;

(e) someter la fracción de hidrocarburos diésel obtenida de la etapa (d) a hidroisomerización catalítica en presencia de hidrógeno, para convertir al menos una parte de dichas parafinas lineales en parafinas ramificadas, lo que permite obtener una fracción de hidrocarburos diésel con propiedades de frío mejoradas.

La "fracción de hidrocarburos diésel" se refiere a una mezcla de hidrocarburos que tiene un número total de átomos de carbono que varía de 9 a 22 y un punto de ebullición a presión atmosférica dentro del rango de temperatura de los hidrocarburos que normalmente forman el corte de diésel obtenido del petróleo (180 °C - 360 °C), en particular, el corte de queroseno (C9-C14, rango de ebullición 180 °C - 240 °C, denominado combustible para aviones) y el corte de gasóleo (C14-C22, rango de ebullición 240 °C - 360 °C).

En dicho proceso hidro-HDO/ISO, la mezcla de origen biológico es una mezcla de origen vegetal o animal, y los ésteres de ácidos grasos contenidos en ella son glicéridos de ácidos grasos, en los que la cadena de hidrocarburos del ácido graso contiene de 11 a 21 átomos de carbono y es mono o poliinsaturado.

El término glicéridos se refiere a mono, di y triglicéridos.

Las mezclas de origen biológico se pueden seleccionar entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o mezclas de estos. Los aceites o grasas vegetales, posiblemente derivados de plantas seleccionadas por manipulación genética, se pueden seleccionar entre girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, mostaza, maní, ricino, aceites de coco, aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de pino), aceites extraídos de algas marinas, aceites o grasas reciclados de la industria alimentaria y mezclas de estos. Los aceites o grasas animales se pueden seleccionar entre manteca de cerdo, sebo, grasas lácteas, aceites o grasas reciclados de la industria alimentaria y mezclas de estos.

Las mezclas mencionadas anteriormente también pueden contener ácidos grasos libres, normalmente en una concentración de hasta 30 % en peso con respecto al peso de la mezcla que contiene glicéridos.

En el proceso hidro-HDO/ISO, la etapa de hidrólisis se lleva a cabo haciendo reaccionar las mezclas de origen biológico que contienen glicéridos con agua, sin catalizador, a una temperatura preferiblemente dentro del intervalo de 150-400 °C, más preferiblemente 200- 300 °C, y a una presión preferiblemente dentro del intervalo de 1-20 MPa, más preferiblemente 1-7 MPa, lo que permite formar una mezcla de ácidos grasos y glicerina. La mezcla es bifásica y está compuesta por una fase acuosa más densa que contiene glicerina y una fase orgánica menos densa que contiene ácidos grasos. La fase acuosa también comprende la mayoría de las impurezas presentes en la carga de partida, en particular, metales, cloro, azufre (sustancialmente en forma de iones de SO_4^{2-}) y fósforo (sustancialmente en forma de iones de PO_4^{3-}). Las dos fases se separan, la glicerina se recupera de la fase acuosa y los ácidos se introducen en la etapa HDO: dichos ácidos tienen un contenido significativamente reducido de cloruros con respecto a los glicéridos iniciales y, en consecuencia, los fenómenos de corrosión asociados con la presencia de cloruros (picaduras) se reducen considerablemente o se eliminan por completo. Además, como la fase de división implica una reducción considerable en el contenido de metales y fósforo en los ácidos grasos, la vida del catalizador de hidrotratamiento aumenta en consecuencia.

La etapa de hidrodeshidrogenación HDO se lleva a cabo en la mezcla de ácidos grasos obtenidos de la hidrólisis en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrotratamiento. En esta etapa, se produce la saturación de las porciones insaturadas de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos y la eliminación de los átomos de oxígeno mediante la descarboxilación y la descarbonilación.

Los catalizadores de hidrotratamiento que pueden usarse son todos los conocidos en el estado de la técnica. Dichos catalizadores generalmente comprenden uno o más metales apoyados sobre un sustrato sólido con un área de superficie alta ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$). Dicho metal o dichos metales se seleccionan preferiblemente entre Ni and Co.

El sustrato puede ser amorfo o cristalino. Los sustratos adecuados son: γ - alúmina, sílice, carbón activado, óxido de uno o más elementos que pertenecen a los grupos III B y/o IVB, preferiblemente titanía, circonia o ceria. Los sustratos mencionados anteriormente se pueden usar solos o combinados entre sí. El sustrato preferiblemente no tiene sustancialmente sitios ácidos fuertes, normalmente sitios ácidos Brønsted. Dichos sitios ácidos fuertes se encuentran preferiblemente en una cantidad inferior a 2,0 micromoles/g.

La determinación cuantitativa de los sitios ácidos mencionados anteriormente se puede efectuar como se describe en la literatura, por ejemplo, en el artículo de D.G. Poduval, J.A. Rob van Vee, M.S. Rigutto, E. J. M. Hensen, Brønsted acid sites of zeolitic strength in amorphous silica-alumina, Chem. Commun., 2010, 46, 3466-68.

Los sitios ácidos en cuestión, que se consideran sitios ácidos Brønsted, son capaces de interactuar con vapores de benceno deuterados a 303 K, creando una o más bandas de absorción características dentro del espectro IR del sustrato. Estas bandas características generalmente se observan dentro del rango de $2675 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. En el caso de las silicoalúminas amorfas, esta banda de absorción característica tiene un máximo de alrededor de 2683 cm^{-1} . En las silicoalúminas amorfas, esta banda se considera un indicador de la presencia de sitios ácidos Brønsted con una resistencia comparable a los sitios Brønsted de zeolitas.

Según el método descrito en el artículo de D.G. Poduval et al., mencionado anteriormente, la determinación cuantitativa se basa en el intercambio de átomos de hidrógeno ácido del portador con los átomos de deuterio (intercambio H/D) de moléculas de benceno deuterado (C_6D_6) y el posterior análisis espectroscópico IR de bandas de absorción dentro

del rango de 2600-2700 cm^{-1} .

La determinación anterior comprende al menos las siguientes fases operativas. En primer lugar, una muestra de catalizador se somete a un tratamiento térmico a 550 °C y se desgasifica al vacío (presión residual inferior o igual a 2×10^{-6} mbar). La muestra de catalizador se lleva luego a una temperatura de 303 K y se expone, a esta temperatura, a vapores de benceno deuterados (10 mbar) durante 30 minutos. Debido a la exposición, los átomos de deuterio del benceno intercambian los átomos de hidrógeno de los sitios ácidos involucrados, creando así bandas de absorción en el área espectral de 2600-2700 cm^{-1} . Al final de la exposición, se adquiere al menos un espectro IR del catalizador. El valor de densidad de los sitios ácidos activos se obtiene de la desconvolución de las bandas de absorción características creadas en esta área espectral, aplicando la ley de Lambert-Beer, teniendo en cuenta la densidad (mg/cm^2) de la muestra.

El catalizador comprende preferiblemente un metal o más de uno seleccionados entre Co y Ni. Además de estos metales, el catalizador también puede comprender un metal o más de uno del grupo VIB de la tabla periódica, preferiblemente Mo y/o W.

En una realización particularmente preferida, el catalizador comprende al menos un par de metales seleccionados entre Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W y mezclas de estos, más preferiblemente Ni-Mo y/o Co-Mo.

Los metales Co y/o Ni están preferiblemente presentes en el catalizador en una cantidad global que varía de 3 a 8 % en peso con respecto al peso total del catalizador; cuando un metal o más de uno del grupo VI están presentes, su cantidad total varía de 10 a 30 % en peso con respecto al peso total del catalizador (el porcentaje en peso del metal se refiere al contenido de metal expresado como elemento metálico).

Los catalizadores anteriores también pueden comprender fósforo.

Los catalizadores se preparan normalmente por impregnación del sustrato con una solución que contiene un precursor de los metales involucrados. Se pueden efectuar impregnaciones consecutivas para alcanzar el nivel de carga deseado del metal. Luego, la impregnación es seguida por un tratamiento térmico en una atmósfera oxidante para descomponer el precursor y obtener los metales dispersos en la superficie del sustrato. El catalizador se somete luego a un tratamiento de activación adecuado mediante sulfuración. El tratamiento de sulfuración se efectúa según los métodos conocidos en la técnica.

Los procesos también son conocidos por la producción de los catalizadores metálicos mencionados anteriormente, apoyados por precipitación del precursor metálico a partir de una solución salina del metal en sí sobre un portador, o por coprecipitación de los diversos componentes del catalizador, es decir, el metal y el portador.

Los catalizadores que pueden usarse en la etapa de hidrotratamiento de la presente invención se describen, por ejemplo, en "Hydrocracking science and technology" J. Scherzer y A. J. Gruia, capítulos 3 y 4, 1996.

Para mantener el catalizador en forma sulfurada durante la reacción, el agente sulfurante (por ejemplo, dimetilsulfuro) se puede añadir a la mezcla de ácidos grasos. El contenido total de azufre en la mezcla de ácidos grasos puede variar, por ejemplo, de 0,02 a 0,5 % en peso (140-3400 ppm de azufre). Alternativamente, un gasóleo de "ejecución directa" con un alto contenido de azufre ($S > 1$ % en peso), se puede introducir conjuntamente en una proporción de mezcla de gasóleo/ácido graso que sea tal que se obtenga el contenido de S anterior en la materia prima.

La etapa de hidroxigenación HDO se lleva a cabo normalmente a una presión que varía de 1 a 20 MPa, preferiblemente de 2 a 10 MPa. La temperatura varía preferiblemente de 240 a 450 °C, incluso más preferiblemente de 250 a 350 °C.

Es preferible que el funcionamiento tenga lugar a una velocidad espacial del líquido (LHSV, por sus siglas en inglés) que varía de 0,5 a 2 horas^{-1} , incluso más preferiblemente de 0,5 a 1 horas^{-1} . La relación molar H_2 /mezcla de ácidos grasos varía preferiblemente de 5 a 30.

La reacción de hidroxigenación llevada a cabo en ácidos desarrolla un calor de reacción más bajo, este efecto se debe principalmente al hecho de que la parte de glicerina de la estructura de los ésteres de ácidos grasos no está presente, que en el caso de la conversión de triglicéridos, se transforma en propano, como ocurre, de hecho, en los procesos HDO conocidos en los que se introducen mezclas que contienen triglicéridos. Considerando la menor cantidad de calor que se debe disipar, el proceso puede llevarse a cabo sin el uso de ningún reciclaje del producto, o más preferiblemente, reciclando una cantidad limitada de producto, con el consiguiente aumento significativo en la productividad del proceso.

Por lo tanto, se obtiene un control de temperatura adecuado reciclando al menos una porción del producto, en la que dicha porción se encuentra en una cantidad no superior al 30 % en peso con respecto al peso de la materia prima total que se carga en el reactor de hidroxigenación, en la que dicha materia prima total se compone del producto reciclado y la materia prima fresca, que consiste en la mezcla de ácidos grasos.

Preferiblemente, dicha porción de producto resultante de la etapa de hidrodeshidrogenación puede reciclarse en una relación en peso dentro del rango de 0,05-0,43 con respecto al peso de la materia prima fresca, que consiste en la mezcla de ácidos grasos.

5 El producto que sale del reactor de hidrodeshidrogenación es un efluente que comprende una porción líquida y una porción gaseosa. La porción líquida comprende sustancialmente una mezcla de parafinas lineales que normalmente contienen de 12 a 22 átomos de carbono.

10 El efluente del reactor se separa, por ejemplo, en un separador de alta presión, en:

- una corriente gaseosa que contiene H₂, H₂S, CO₂ y posiblemente pequeñas cantidades de CO y NH₃
- agua
- una fracción líquida que contiene una mezcla de parafinas.

15 Dicho separador generalmente funciona a una presión que varía de 0,7 MPa a 14 MPa y a una temperatura que varía de 40 °C a 350 °C.

20 El hidrógeno se separa de la corriente gaseosa, que puede reciclarse a la etapa de hidrodeshidrogenación.

El hidrógeno se puede recuperar según los métodos de reducción industrial convencionales de H₂S, tales como, por ejemplo, el lavado con aminas. El CO y el CO₂ se pueden separar mediante absorción selectiva.

25 La fracción líquida se puede enviar a un separador de baja presión que permite que el gas combustible (esencialmente metano y etano) se separe junto con pequeñas cantidades de agua aún presentes, de la mezcla de parafinas, que se envía a una columna de separación mediante la cual la fracción de nafta se puede obtener en la cima de la columna, junto con pequeñas cantidades de GLP, y la mezcla restante de parafinas en la parte inferior de la columna.

30 Según un esquema alternativo, el separador de baja presión se puede hacer funcionar para obtener una separación adicional del agua y la separación de la mezcla tanto de hidrocarburos de gas combustible, como de GLP. La mezcla de hidrocarburos restante, que contiene sustancialmente parafinas lineales, se envía directamente a la etapa HDO. Esta solución simplificada con respecto al área de separación del flujo que sale del reactor HDO es posible por el hecho de que en la hidrodeshidrogenación de ácidos grasos, solo se forman cantidades muy limitadas de propano.

35 Las parafinas lineales obtenidas de esta manera se someten a la etapa de hidroisomerización catalítica (3) para convertir al menos una parte de dichas parafinas lineales en parafinas ramificadas. Esta etapa puede realizarse poniendo en contacto la fracción de hidrocarburos que comprende parafinas lineales con un catalizador de hidroisomerización en presencia de hidrógeno.

40 La hidroisomerización se puede llevar a cabo según técnicas conocidas por personas expertas en la materia, usando catalizadores de hidroisomerización conocidos en la técnica.

Los catalizadores de hidroisomerización que pueden usarse son, por ejemplo, catalizadores que comprenden un metal o más de uno del grupo VIII apoyados sobre al menos un sustrato sólido.

45 Los metales del grupo VIII se seleccionan preferiblemente entre Pt, Pd, Ir y mezclas de estos. Los metales no se someten a un tratamiento previo a la sulfuración, sino a un pretratamiento de activación efectuado en una corriente de hidrógeno, a una temperatura que oscila entre 250 y 350 °C.

50 Los metales del grupo VIII se encuentran preferiblemente presentes en una cantidad global que oscila entre 0,1 % y 5 % en peso con respecto al peso del catalizador. El porcentaje en peso del(los) metal(es) se refiere al contenido de metal expresado como un elemento metálico.

55 Los catalizadores se preparan normalmente por impregnación del sustrato con una solución que contiene un precursor de los metales de interés. Luego, la impregnación es seguida por un tratamiento térmico en una atmósfera oxidante para descomponer el precursor y obtener los metales dispersos en la superficie del sustrato, seguido por el tratamiento de activación descrito anteriormente.

60 El sustrato se puede seleccionar, por ejemplo, entre zeolitas en forma ácida, silico-alúmina, SAPO, MSA o mezclas de estos. La zeolita en forma ácida se refiere a una zeolita que contiene Si y Al en la red cristalina y en la que los sitios catiónicos están predominantemente o completamente ocupados por iones H⁺.

Preferiblemente, el catalizador comprende al menos una zeolita en forma ácida como sustrato, que se selecciona preferiblemente entre: zeolita Y, zeolita Beta, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-12 y ZSM-5.

65 Los catalizadores preferidos adicionales son catalizadores que comprenden un sustrato mixto, tal como, por ejemplo,

Me/ZSM-22/Al₂O₃ y Me/ZSM-23/Al₂O₃, en los que Me es un metal del grupo VIII (por ejemplo, Pt) : la alúmina en estos catalizadores no actúa como portante sino como aglutinante.

5 El sustrato puede ser amorfo o cristalino. El sustrato preferiblemente tiene sitios ácidos capaces de promover la reacción de isomerización de parafinas lineales a parafinas ramificadas.

10 El sustrato generalmente contiene una cantidad de sitios ácidos igual o superior a 2,0 micromoles/g. Los sitios ácidos en cuestión son capaces de interactuar con vapores de benceno deuterados a 303 K, creando una o más bandas de absorción características en el espectro IR del sustrato. Estas bandas características generalmente se observan dentro del rango de 2675±10 cm⁻¹. La cantidad de los sitios ácidos se puede efectuar como se describe en la literatura, por ejemplo, en el artículo de D.G. Podu-val, J.A. Rob van Vee, M.S. Rigutto, E. J. M. Hensen, Brønsted acid sites of zeolitic strength in amorphous silica-alumina, Chem. Commun., 2010, 46, 3466-68.

15 Según un aspecto particularmente preferido de la presente invención, según lo que se describe en WO 2008/058664 y en WO2008/113492, se puede usar un catalizador, que consiste en una composición catalítica que comprende:

20 (a) un portador de naturaleza ácida que comprende una silicoalúmina micromesoporosa amorfa, que tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ que varía de 30 a 500, un área de superficie superior a 500 m²/g, un volumen de poro en un rango de 0,3 a 1.3 ml/g, un diámetro de poro promedio menor a 40 Å,

(b) un componente metálico que comprende un metal o más del grupo VIII.

25 Las silicoalúminas micromesoporosas amorfas que se pueden usar como portador (a) de las composiciones catalíticas de la etapa de hidroisomerización de la presente invención se describen, por ejemplo, en los documentos US 5049536, EP 659478 y EP 812804, y se denominan MSA. Los MSA tienen una estructura cristalográfica sustancialmente amorfa, su espectro XRD en polvo no muestra ningún pico significativo. Los documentos US 5049536, EP 659478 y EP 812804 describen varios métodos para preparar silicoalúminas adecuadas como portador (a).

30 En lo que respecta a los metales, en las composiciones catalíticas anteriores, el metal o los metales del grupo VIII se seleccionan preferiblemente entre Pt, Pd, Ir y mezclas de estos.

Las composiciones catalíticas que pueden usarse en la etapa de hidroisomerización se describen, por ejemplo, en la documentación WO2005/103207.

35 El catalizador de hidroisomerización puede formularse y formarse en productos extruidos que tienen diversas formas (por ejemplo, cilíndrica, trilobulada, etc.), como se describe, por ejemplo, en la documentación EP 1101813.

40 La hidroisomerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura que varía de 250 °C a 450 °C, preferiblemente de 280 °C a 380 °C, y a una presión que varía de 2,5 MPa a 10,0 MPa, preferiblemente de 3,0 MPa a 5,0 MPa. Es preferible que funcione a una velocidad espacial LHSV que oscile entre 0,5 y 2 horas⁻¹. La relación de volumen de la mezcla de H₂₂ y parafina oscila preferiblemente entre 200 y 1000 NI (H₂)/I (parafinas).

45 Las condiciones en las que se produce la reacción de hidroisomerización se pueden seleccionar adecuadamente para obtener un producto final que tenga las características que se deseen. Al variar las condiciones de reacción, por ejemplo, se pueden obtener mezclas de parafina que tienen propiedades de frío mejoradas, en consecuencia, más parecidas a las del combustible diésel o al combustible para aviones con los que el producto de hidroisomerización se puede unir posteriormente como biocomponente.

50 Al variar adecuadamente las condiciones de reacción de la segunda etapa, además de variar el grado de isomerización de las parafinas, también se puede cambiar la distribución de los productos, maximizando el rendimiento en el corte de gasóleo o en el corte de combustible para aviones.

55 La mezcla obtenida en la etapa de hidroisomerización se puede someter a destilación para obtener dichas fracciones de hidrocarburos de combustible para aviones y gasóleo para usar como combustible o como biocomponente en combustibles derivados del petróleo. Una fracción de nafta (C5-C9, rango de ebullición 80 °C-180 °C) que se puede usar como componente de gasolina, también se puede recuperar de la destilación.

60 Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención se refiere a un método según la reivindicación 1 para transformar una refinería en una biorrefinería, en el que dicha biorrefinería es adecuada para efectuar el proceso hidro-HDQISO descrito anteriormente. Según lo especificado anteriormente, un objeto de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para modernizar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, y transformarla en una biorrefinería que comprende una unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos, transformándolos por hidrólisis en glicerina y en los ácidos grasos correspondientes, que se someten a hidrodesoxigenación y posterior isomerización, en el que cada una de las unidades de hidrodesulfuración U1 y U2 comprende:

- un reactor de hidrodesulfuración, (A1) para la unidad U1, y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfuración,
- un intercambiador de calor o más de uno entre la materia prima y el efluente del reactor,
- un sistema de calentamiento de la materia prima por delante del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos por detrás del reactor que contiene un absorbente (B) para H₂S, dicha unidad en la unidad U1 se denomina T1 y T2 en la unidad U2, y en la que dicho método comprende:
 - instalar una unidad ID que comprende un reactor de hidrólisis R_{id} por delante de la unidad U1,
 - instalar una línea de conexión LD entre la unidad ID y la unidad U1,
 - instalar una línea L entre las unidades U1 y U2, que las conecta en serie,
 - posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U1,
 - posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U2,
 - sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A1, por un catalizador de hidrodesoxigenación,
 - sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A2, por un catalizador de isomerización,
 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,
 - sustituir el absorbente (B), en la unidad para el tratamiento de gases ácidos T1, por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.

El término "refinería" normalmente se refiere a un complejo de plantas industriales en el que se efectúa la refinación de petróleo, aceites minerales o productos crudos de origen petrolero. La refinación se orienta principalmente a la producción de combustibles. Este tipo de refinería normalmente se denomina refinería convencional.

El término "biorrefinería" se refiere a un complejo de plantas industriales en el que se procesan productos y materias primas de origen biológico, como, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales, aceites de cocina residuales, para obtener combustibles. Los combustibles obtenidos de esta manera generalmente se denominan biocombustibles.

Las fracciones de hidrocarburos que se pueden obtener de la biorrefinería que resulta de la aplicación del método según la presente invención, son combustibles o componentes de combustible, en particular, diésel, que comprenden queroseno y gasóleo. También se pueden obtener cantidades más pequeñas de gas combustible y nafta.

La unidad ID por delante de la unidad U1 comprende un reactor de hidrólisis R_{ID}: dicho reactor está hecho preferiblemente de acero inoxidable, incluso más preferiblemente de acero AISI 316, posiblemente con un contenido de molibdeno del 2,5 %. Dicho reactor también puede ser un reactor ya existente en la refinería, por ejemplo, un reactor de hidrocrqueo. Dicho reactor de hidrocrqueo se modifica adecuadamente en la parte interna, quitando las partes que no se pueden utilizar, y también deben adoptarse los expedientes apropiados para prevenir la corrosión debida a los mismos ácidos grasos que se forman por la hidrólisis, tales como los que se necesitan, por ejemplo, para lograr un revestimiento interior con una aleación adecuada, por ejemplo, AISI 316.

El reactor R_{ID} preferiblemente tiene la forma de una columna, que tiene una altura que varía de 3 a 50 m, con una entrada en la parte superior para introducir agua por medio de una línea H_q, y una entrada en la parte inferior para introducir la mezcla de origen biológico que contiene glicéridos a través de una línea H_b. El agua se introduce en forma de vapor sobresaturado a la presión de funcionamiento del reactor. El agua se condensa dentro del reactor, debido a su mayor densidad, descendiendo hacia el fondo de la columna y, al entrar en contacto con la mezcla que contiene glicéridos, los divide en ácidos grasos y glicerina. Los ácidos grasos, que son más ligeros, ascienden hacia la parte superior de la columna donde se extraen de la cima del reactor por medio de una línea LD y se introducen en el reactor de hidrodesoxigenación A1.

Una sección de deshidratación de los ácidos grasos compuesta de un flash B puede estar presente en la línea LD.

El agua en la que se disuelve la glicerina y las impurezas contenidas en la mezcla original de glicéridos, en particular, los metales alcalinos y alcalinotérreos y los derivados clorados y el fósforo, se recogen del fondo del reactor y se envían por medio de una línea LG a una sección de separación S_{ID}.

Dicha sección de separación está compuesta por un flash para eliminar la mayor parte del agua, lo que permite obtener una concentración de glicerina de, por ejemplo, alrededor del 85 % y una columna de destilación para anhidrificar la glicerina, lo que permite obtener un producto con un contenido de agua inferior al 1 %. Una columna o más de una llenas de carbón activado pueden estar posiblemente presentes para decolorar la glicerina, cuando el objetivo de la producción es una aplicación en el campo farmacéutico. Se puede insertar un área de tratamiento con resinas de intercambio antes del flash para eliminar las sales.

El sistema de calentamiento de la materia prima, ya sea la materia prima de los ácidos grasos enviados al reactor de hidrodesoxigenación A1 o la materia prima de las parafinas enviadas al reactor A2, se encuentra por delante del reactor y en lo sucesivo se le llamará F1 en el caso de la unidad U1 y F2 en el caso de la unidad U2.

Las líneas de reciclaje del producto posiblemente instaladas en la unidad U1 y en la unidad U2 en lo sucesivo se le llamará R1 en el caso de la unidad U1 y R2 en el caso de la unidad U2.

Una línea de derivación de un aparato se refiere a una línea que pasa alrededor de dicho aparato y, en consecuencia, dicho aparato ya no se usa. En particular, la línea de derivación X pasa alrededor de la unidad T2 que, por lo tanto, ya no se usa.

5 Las dos unidades de hidrodesulfuración a las que se aplica el método de la presente invención pueden ser unidades de hidrodesulfuración, que en planos de refinería comunes normalmente se utilizan en paralelo.

10 El sistema de calentamiento de la materia prima y el intercambiador de calor entre la materia prima y el efluente son diferentes el uno del otro.

15 La producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos por medio de su hidrólisis, hidrodesoxigenación e isomerización, corresponde al "proceso hidro-HDO/ISO" descrito anteriormente en detalle. La unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos por medio de su hidrólisis, hidrodesoxigenación e isomerización, se denomina en lo sucesivo "unidad hidro-HDO/ISO". El término "unidad" se refiere a la combinación de aparatos para la realización de un proceso o tratamiento.

20 Las unidades de desulfuración que pueden usarse para el método de la presente invención son todas unidades conocidas por un experto en la materia: dichas unidades de desulfuración comprenden el reactor de hidrodesulfuración, que contiene el catalizador de hidrodesulfuración, un intercambiador de calor o más entre la materia prima y el efluente, un sistema de calentamiento de la corriente en la entrada del reactor, una unidad de tratamiento de gas de ácido por detrás del reactor, que contiene un absorbente específico para H₂S.

25 Como lo sabe una persona experta en la materia, el reactor de hidrodesulfuración normalmente está hecho de acero al carbono de baja aleación (por ejemplo, 1 1/4 Cr-1/2 Mo, 2 1/4 Cr-1 Mo) con respecto al revestimiento del reactor, con un recubrimiento interior de acero inoxidable del tipo 321 SS y 347 SS. Los interiores del reactor normalmente están hechos de acero inoxidable del tipo 321 SS, según lo sugerido por la norma API 941 - 2004. Los reactores de hidrodesulfuración que se pueden utilizar y sus configuraciones son bien conocidos por los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en el "Handbook of Petroleum Refining Processes", Robert A. Meyers Editor, Mc Graw-Hill, III edición, 2004.

30 Los catalizadores de desulfuración son bien conocidos por los expertos en la materia, y pueden seleccionarse entre catalizadores de hidrogenación que contienen un portador, generalmente alúmina, y un metal o más seleccionados entre metales del grupo VIII y del grupo VIB, por ejemplo, CoMo/Alumina; CoMo-NiMo/Alumina, y se describen, por ejemplo, en "Petroleum Refining: Technology and Economics", de James H. Gary, Glenn E. Handwerk y "Hydrotreating and hydrocracking fundamentals", P. R. Robinson, G.E Dolbear.

35 El intercambiador de calor del propulsor de intercambio de efluentes de materia prima utilizado en una unidad de desulfuración normalmente está hecho de acero al carbono de baja aleación (1 Cr-1/2 Mo) con un posible revestimiento interior de acero inoxidable (347 SS), o totalmente de acero inoxidable (347SS y 321 SS), para intercambiadores de efluentes de materia prima de alta temperatura, mientras que está hecho de acero al carbono simple o acero calmado (CS o KCS, por sus siglas en inglés) para intercambiadores que funcionan a temperaturas más bajas. Estos intercambiadores permiten el intercambio de calor entre la materia prima del reactor y el efluente.

40 En la unidad hidro-HDO/ISO obtenida mediante el proceso de la presente invención, dichos intercambiadores ya no están sujetos a riesgo de corrosión debido a la presencia de cloruros, como sí ocurre en los procesos conocidos, en los que los glicéridos sufren hidrodesoxigenación y en los que el efluente del reactor HDO contiene cloruros que, en el momento del enfriamiento, causan fenómenos de corrosión debido a la condensación del ácido clorhídrico (picaduras). El efluente del reactor HDO en la nueva configuración de la presente invención, de hecho, contiene una cantidad extremadamente reducida de cloruros, ya que el contenido de cloro en las mezclas de triglicéridos se separa junto con la glicerina tras la etapa de hidrólisis.

45 Además, según otro aspecto ventajoso de la nueva estructura de funcionamiento de la presente invención, en la nueva configuración, la relación de reciclado en la introducción de HDO puede reducirse significativamente, la reacción de HDO se efectúa sobre ácidos grasos y, en consecuencia, en ausencia de glicerina, de hecho, desarrolla una menor cantidad de calor con respecto a la misma reacción llevada a cabo en mezclas de glicéridos.

50 Los sistemas de calefacción, situados por delante del reactor de hidrodesulfuración y que funcionan en la materia prima que se introduce en el reactor, se pueden seleccionar entre hornos de combustión directa e intercambiadores de calor. Se usa preferiblemente un horno que comprende una sección radiante y posiblemente una sección convectiva.

55 La descripción de los sistemas de calefacción y, en particular, los hornos y sus configuraciones y producción adecuadas para las unidades de hidrodesulfuración se puede encontrar, por ejemplo, en el "Handbook of Petroleum Processing", editado por

David S. J. Jones y Peter P. Pujado.

5 Las unidades de tratamiento de gas ácido adecuadas para ser utilizadas en unidades de hidrodesulfuración, sus configuraciones y los absorbentes específicos para la absorción de H₂S son bien conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en *Selecting Amines for Sweetening Units*, Polasek, J. (Bryan Research & Engineering) y Bullin, J.A. (Texas A&M University), Gas Processors Association Regional Meeting, Sept. 1994.

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

15 Los absorbentes que pueden usarse son, por ejemplo, disolventes, preferiblemente del tipo alcanolamina, por ejemplo MDEA (metil-dietanol-amina) o DEA (dietanolamina).

20 Una unidad o más de una unidad de recuperación de azufre que se pueden usar en el método de la presente invención, también están normalmente presentes en las refinerías, como se describirá con más detalle a continuación: dichas unidades de recuperación de azufre son bien conocidas por una persona experta en la materia y comprenden una sección primaria de recuperación de azufre, del tipo Claus, y posiblemente una sección de tratamiento de gases de cola adecuada para aumentar la conversión a azufre. En particular, una unidad de recuperación de azufre de tipo Claus se compone de una primera etapa de reacción térmica, que consiste en el horno en el que se quema el gas ácido a temperaturas superiores a 1500 °C y en el que tiene lugar la reacción de Claus ($3\text{H}_2\text{S} + (3/2)\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$), que convierte aproximadamente el 70 % en peso del azufre en la entrada de la unidad, seguido por una sección catalítica, que consiste en dos o más reactores catalíticos, que contiene un lecho de alúmina, donde parte del H₂S que no reaccionó se convierte en azufre elemental, alternado por una refrigeración intermedia adecuada para condensar el azufre producido. Una unidad Claus formada de esta manera alcanza una recuperación de aproximadamente 96-98 % en peso del azufre en la entrada.

30 Dicha unidad Claus y los catalizadores utilizados en ella son bien conocidos por las personas expertas en la materia y se describen, por ejemplo, en *Fundamental and Practical Aspects of the Claus Sulfur Recovery Process* P.D. Clark, N.I. Dowling and M. Huang, Alberta Sulfur Research Ltd., Calgary, Alberta, Canadá.

35 En el método de la presente invención, la sustitución del catalizador de hidrodesulfuración dentro de los reactores A1 y A2 con catalizadores HDO e ISO, respectivamente, no implica ninguna dificultad particular y puede efectuarse fácilmente. Dichos catalizadores HDO e ISO pueden seleccionarse entre catalizadores de hidrodesoxigenación e isomerización conocidos, preferiblemente aquellos descritos previamente en la descripción detallada del proceso hidro-HDO/ISO especificado anteriormente.

40 Las unidades U1 y U2 también contienen preferiblemente líneas de reciclaje de hidrógeno y compresores relativos, que conectan las unidades de tratamiento de gases ácidos que están situadas por detrás de los reactores con los mismos reactores: dichas líneas y compresores relativos se reutilizan

45 para el mismo propósito en la unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico obtenidas por el método de conversión de la presente invención.

50 Un aspecto particularmente preferido se refiere a un método según la presente invención, que además funciona con el fin de reciclar el H₂S formados por la etapa HDO, tras recuperarlo del absorbente (B) de T1. El H₂S se forma por la descomposición de los agentes sulfurantes que se introducen al reactor HDO A1 para mantener el catalizador de hidrodesoxigenación en su forma sulfurada, es decir, su forma activa. En la etapa HDO, el CO₂ también se forma por descarboxilación de los ésteres de ácidos grasos.

55 Como se describe en más detalle a continuación, con el fin de separar el H₂S, la mezcla de CO₂ y H₂S formada durante la etapa HDO se deben recuperar del absorbente de T1 y, tras separar el H₂S del CO₂ por medio de dos pasos adicionales de absorción/regeneración, llevados a cabo en una unidad de tratamiento de gas además ácido denominada T3, la corriente de H₂S resultante de la sección de HDO se recicla como agente sulfurante del catalizador del reactor A1, preferiblemente se envía al compresor K1 de la línea de reciclaje de hidrógeno de la unidad U1 por medio de una nueva línea R3 instalada para este propósito.

60 En particular, la línea R3 está conectada a la aspiración de dicho compresor K1.

65 Por lo tanto, según dicho aspecto preferido, el método de la presente invención también comprende la adición de dicha unidad de tratamiento de gases ácidos T3 adicional, ubicada por detrás de la unidad T1 y conectada a dicha unidad T1, en la que se pueden efectuar las dos etapas de absorción/regeneración adicionales mencionadas anteriormente, y la instalación de dicha línea de reciclaje de H₂S nueva entre la unidad T3 y la sección HDO y, preferiblemente en la fase de aspiración del compresor K1 que está situado en la línea de reciclaje de hidrógeno de la unidad U1. La unidad T3 contiene dos áreas absorbentes que contienen cada una un absorbente específico para H₂S.

Mediante la aplicación de dichas modificaciones adicionales al sistema que comprende las unidades U1 y U2, el objetivo de reciclar el H₂S para transformarlo en el reactor HDO A1 con el fin de mantener el catalizador en su forma sulfurada, se consigue garantizando su actividad sin la necesidad de introducir otros agentes sulfurantes del tipo DMDS o, en cualquier caso, de introducir dichos agentes sulfurantes en una cantidad más limitada.

Una ventaja adicional de dicho reciclado del H₂S redonda en la reducción sustancial de las emisiones de gas ácido, que se reducen solo a CO₂, y que por lo tanto no tiene que ser tratado en la planta de Claus, pero puede ser enviado directamente a la cámara de termocombustión final de la unidad de recuperación de azufre.

Según lo especificado anteriormente, un aspecto preferido de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para modernizar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, y transformarla en una biorrefinería que contiene una unidad hidro-HDO/ISO que comprende una sección de hidrólisis ID, una sección de hidrodesoxigenación HDO y una sección de hidroisomerización ISO, en las que cada una de las unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2

comprende:

- un reactor de hidrodesulfuración, (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfuración,
- un intercambiador de calor o más de uno entre la materia prima y el efluente del reactor,
- un sistema de calentamiento de la materia prima por delante del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos por detrás del reactor que contiene un absorbente (B) para H₂S, dicha unidad se llama T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,

y en la que dicho método comprende:

- instalar una unidad ID que comprende un reactor de hidrólisis R_{id} por delante de la unidad U1;
- instalar una línea de conexión LD entre la unidad ID y la unidad U1;
- instalar una línea L entre la unidad U1 y la unidad U2 que las conecta en serie;
- posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U1 y posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U2;
- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A1, por un catalizador de hidrodesoxigenación;
- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A2, por un catalizador de isomerización;
- instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2;
- sustituir el absorbente (B), en la unidad para el tratamiento de gases ácidos T1, por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.
- instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 por detrás de la unidad de tratamiento de los gases ácidos T1 con el fin de separar el H₂S;
- reciclar el H₂S al reactor A1.

El flujo de H₂S en la salida de T3 puede llegar al reactor A1 por medio de una línea nueva conectada en cualquier punto de la unidad U1 que sea adecuado para este propósito.

Según lo especificado anteriormente, un aspecto particularmente preferido de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para modernizar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, y transformarla en una biorrefinería que contiene una unidad hidro-HDO/ISO en la que cada una de las unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, comprende:

- un reactor de hidrodesulfuración, (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfuración,
- un intercambiador de calor o más de uno entre la materia prima y el efluente del reactor,
- un sistema de calentamiento de la materia prima por delante del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos por detrás del reactor que contiene un absorbente (B) para H₂S, dicha unidad se llama T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,
- una línea de reciclaje de hidrógeno y un compresor en dicha línea, dicho compresor se denomina K1 en la unidad U1 y K2 para la unidad U2,

y en la que dicho método comprende:

- instalar una unidad ID que comprende un reactor de hidrólisis R_{id} por delante de la unidad U1;
- instalar una línea de conexión LD entre la unidad ID y la unidad U1;
- instalar una línea L entre la unidad U1 y la unidad U2 que las conecta en serie;
- posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U1 y posiblemente instalar una línea de reciclaje para la unidad U2;
- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A1, por un catalizador de hidrodesoxigenación;

- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A2, por un catalizador de isomerización;
 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2;
 - sustituir el absorbente (B), en la unidad para el tratamiento de gases ácidos T1, por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.

5 - instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 por detrás de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1;
 - instalar una línea de R3 para el reciclado de los H₂S de la unidad de T3 al compresor K1 de la línea de reciclaje de hidrógeno de la unidad U1, preferiblemente a la aspiración del compresor K1.

10 Como se especificó anteriormente, en las refinerías normalmente están presentes una o más unidades de recuperación de azufre. Dichas unidades de recuperación de azufre son bien conocidas por una persona experta en la materia y ya se han descrito. En particular, la unidad de recuperación de azufre del tipo Claus se usa preferiblemente en refinerías: este tipo de unidad se ha descrito previamente y, como ya se ha especificado, comprende sustancialmente una sección de reacción térmica y una sección catalítica.

15 Otro aspecto particularmente preferido se refiere a un método según la presente invención en el que la unidad U1 está conectada a una unidad de recuperación de azufre, preferiblemente una unidad Claus, mediante la instalación de una línea de derivación de la sección térmica de dicha unidad de recuperación de azufre, y la sustitución del catalizador del primer reactor de la sección catalítica con un catalizador redox selectivo en frío, capaz de transformar H₂S en azufre líquido. Los catalizadores adecuados para este propósito pueden seleccionarse entre óxidos de metales del grupo VIB combinados con metales de transición del grupo VIII y se describen, por ejemplo, en la documentación US 6372193 y en los documentos que se citan allí.

20 Un aspecto adicional de la presente invención es instalar un tambor de compensación (S) por delante de cada uno de los reactores A1 y A2.

25 Las unidades de hidrodesulfuración pueden contener, además de lo que ya se ha descrito anteriormente:

- una línea para introducir hidrógeno de reposición posiblemente tras mezclarlo con hidrógeno reciclado, a cada uno de los reactores (A1) y (A2), en la que dicha línea puede derivar, por ejemplo, de la red de hidrógeno de la refinería o directamente de una unidad de reformación;
 - una unidad de fraccionamiento de los productos obtenidos, una unidad de separación/lavado de gases por detrás de cada uno de los reactores (A1) y (A2).

35 en la que todo esto forma parte del equipo permanece igual, no sufre cambios ni modificaciones debido al método de transformación de la presente invención y se reutiliza como está, por lo que también se incluye en la unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos por medio de su hidrólisis, hidrodesoxigenación e isomerización, tal como se compone la unidad tras la aplicación del método de transformación de la presente invención.

40 Como se especificó anteriormente, las líneas de conexión pueden estar presentes entre una unidad de reforma y cada uno de los reactores (A1) y (A2), ya que en una refinería la unidad de reformación normalmente está presente junto con la unidad de desulfuración. Dichas líneas, llamadas (LH1) y (LH2), permiten utilizar el hidrógeno formado en la unidad de reforma como subproducto, ya sea una unidad de reformación catalítica o una unidad de reformación de vapor: por lo tanto, dichas líneas pueden ser parte, como tales, de la unidad de producción de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico y se pueden adoptar sin sufrir ninguna modificación.

45 La modernización de una refinería que contiene unidades de hidrodesulfuración a través de las medidas descritas anteriormente permite obtener una biorrefinería con intervenciones, tiempos y costes mínimos, que contiene una unidad de transformación de mezclas que contienen ésteres de ácidos grasos que se transforman en mezclas de hidrocarburos que pueden usarse como diésel y componentes diésel mediante un proceso que comprende una etapa de hidrólisis, una etapa de hidrodesoxigenación y una etapa de isomerización.

50 En particular, para efectuar el proceso hidro-HDO/ISO descrito anteriormente, la etapa de hidrodesoxigenación (HDO) se lleva a cabo en uno de los reactores de hidrodesulfuración, el reactor (A1), en el que la estructura de los ácidos grasos obtenidos de la hidrólisis de los triglicéridos contenidos en la mezcla de origen biológico en el reactor R_{1D} se transforma en compuestos parafínicos con la producción en simultáneo de CO₂, gas combustible y agua, y posiblemente CO.

55 La reacción de HDO efectuada en los ácidos grasos es menos exotérmica que la misma reacción en los glicéridos correspondientes y, en consecuencia, la necesidad de diluir la materia prima fresca con los productos de reacción para reducir la formación de calor se reduce drásticamente, hasta el punto de posiblemente eliminar la necesidad del reciclado. Sin embargo, es preferible que al menos parte del producto sea reciclado y dicho reciclado puede realizarse mediante la instalación de una nueva línea (R1) introducida por detrás del reactor: la nueva línea de reciclaje del producto de reacción (R1) es preferiblemente tal que permite una tasa de flujo que como máximo es igual a la mitad de la materia prima fresca de ácidos grasos que se introducen en el reactor a través de la línea LD.

60

65

La reacción exotérmica también se puede controlar con enfriamiento de hidrógeno, que normalmente ya puede estar presente en las unidades de hidrodesulfuración, de manera alternada con los diversos lechos catalíticos.

Se puede insertar además un tambor de compensación (S) por delante del reactor utilizado para la etapa de hidrodesoxigenación y por delante del reactor utilizado para la etapa de isomerización (ISO): dicho tambor tiene el propósito de equalizar la materia prima, que consiste en materia prima fresca más producto reaccionado reciclado.

El uso del método de la presente invención ya no es un factor limitante en la metalurgia de los componentes: el cloro contenido en las materias primas de origen biológico que contiene triglicéridos se elimina durante la separación de la glicerina en el separador S_{1D} de la unidad ID, descrita anteriormente. Todas las áreas compuestas de acero al carbono o de baja aleación en las que puede producirse la condensación del vapor de agua con trazas de ácido clorhídrico, son componentes sensibles al cloruro y, en particular, los condensadores son componentes sensibles: también teniendo en cuenta esto, el método de la presente invención representa una mejora con respecto al método descrito en la documentación WO 2014/033762.

El producto de hidrocarburos que resulta de la etapa HDO se introduce a través de la nueva línea de conexión (L) a la sección de hidroisomerización en la que tiene lugar la etapa de isomerización, en el reactor A2, con un posible reciclado del producto de isomerización en el mismo reactor A2, por medio de una nueva línea (R2), para garantizar la humectabilidad del catalizador, permitiendo así el uso de una cantidad baja de materia prima fresca.

Como se especificó previamente, cada una de dichas unidades de hidrodesulfuración a las que se aplica el método de modernización de la presente invención contiene una unidad de tratamiento de gases ácidos, en lo sucesivo también llamada unidad de lavado de gases ácidos, que normalmente funciona por detrás de un separador de alta presión, situado en el reactor efluente, cuya función es para purificar el hidrógeno que sale del reactor mediante la separación del H₂S que se forma durante la hidrodesulfuración, antes de que se recicle dicho hidrógeno. Además, la unidad de desulfuración normalmente contiene un separador de baja presión a partir del cual se separa el gas combustible (FG, por sus siglas en inglés), que contiene metano, etano y H₂S, mientras que la fracción líquida se envía a una columna de separación, adecuada para separar GLP y nafta en la cima y gasóleo desulfurado en la parte inferior de la columna. Normalmente, se inserta un secador de vacío en la línea del producto desulfurado para eliminar posibles restos de agua presentes en el producto, antes de enviarlo para su almacenamiento. Según el método de la presente invención, la nueva línea de conexión (L) instalada entre las dos unidades U1 y U2, se inserta preferiblemente por detrás de dicha unidad de secado, si está presente en la unidad U1, o se inserta hacia abajo de la columna de separación de la unidad U1.

Según un aspecto preferido de la presente invención, también se puede instalar una línea de derivación de la columna de separación que conecte directamente el separador de baja presión con la unidad U2: en este esquema alternativo, el separador de baja presión se aplica de manera tal que permite obtener una separación adicional del agua y la separación de la mezcla de hidrocarburos, tanto del gas combustible como del GLP: la mezcla de hidrocarburos se envía directamente a la unidad U2.

Esta configuración simplificada con respecto al área de separación del flujo que sale del reactor HDO es posible debido a la nueva estructura obtenida con el proceso de la presente invención: la presencia de la unidad de hidrólisis permite la recuperación en forma de glicerina de la glicerina que forma parte de la estructura de los ésteres de ácidos grasos, por lo tanto, el propano no se forma en la unidad de hidrodesoxigenación, lo que simplifica las operaciones posteriores de purificación y separación entre la unidad de hidrodesoxigenación y la unidad de hidroisomerización.

Debido a la naturaleza diferente de los gases que salen del reactor de hidrodesoxigenación con respecto a los generados por la hidrodesulfuración, para los cuales se diseñó la unidad de tratamiento de gases ácidos, en lo sucesivo también denominada unidad de lavado de gases ácidos, según el método de la presente invención, se debe sustituir el absorbente utilizado en la unidad de tratamiento de gases ácidos: el gas que sale del reactor en el que se lleva a cabo la etapa HDO, de hecho, contiene principalmente H₂, H₂S y CO₂, con una relación de aproximadamente 1-5 % en peso de H₂S con respecto al total de H₂S y CO₂, mientras que en el caso de hidrodesulfuración que ya existe, el gas que sale del reactor contenía principalmente H₂ y H₂S con un alto contenido de H₂S, que resulta del contenido de azufre de la materia prima que se introduce en la refinería.

La unidad de tratamiento de gases ácidos contiene, por lo tanto, un absorbente (B) específico para H₂S, normalmente una amina selectiva de H₂S. En la configuración derivada del método de la presente invención, como el reactor por delante de dicha unidad de separación de gases ácidos se usa para la hidrodesoxigenación de mezclas que contienen ácidos grasos, el subproducto gaseoso a partir del que se purifica el hidrógeno antes de reciclarlo al reactor HDO es principalmente CO₂mezclado con cantidades menores de H₂S, debido a la sulfuración en continuo del catalizador HDO.

La naturaleza variable, la composición y la tasa de flujo de los gases que salen del reactor HDO pueden ser procesados en la unidad de tratamiento de gases ácidos que ya existe por simple sustitución del absorbente que ya existe y es adecuado para la absorción de H₂S con un absorbente selectivo tanto de CO₂ como de H₂S.

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

Los absorbentes adecuados para la absorción de CO₂ y H₂S, en las proporciones indicadas anteriormente, y que pueden usarse en el método de la presente invención, son bien conocidos por los expertos en la materia. Según un aspecto preferido, se usan aminas disponibles en el mercado, producidas por DOW y BASF, y preferiblemente metildietanolamina (MDEA) con promotores o activados. Dichas aminas se describen, por ejemplo, en la documentación US 6337059. Las aminas adecuadas para ser utilizadas en la presente invención producidas por DOW son, por ejemplo, las de la serie UCARSOL™ AP, tales como, por ejemplo, AP802, AP804, AP806, AP810 y AP 814, y preferiblemente el solvente UCARSOL™ AP 810.

La mezcla de CO₂ y H₂S se recupera de dichos absorbentes por regeneración del absorbente, particularmente en el caso de un disolvente de amina, en una columna de destilación, recalentada, funcionando a baja presión. Otras impurezas que pueden estar presentes en los gases que salen del reactor HDO se eliminan mediante el mismo tratamiento descrito anteriormente.

Según otro aspecto preferido de la presente invención, el H₂S presente en el gas que sale del primer reactor, A1, se puede concentrar adicionalmente con el fin de introducirlo nuevamente en dicho reactor HDO A1 para mantener el catalizador en forma sulfurada, lo que permite garantizar su actividad. Según dicho aspecto preferido, el método de la presente invención comprende la instalación de una unidad de tratamiento de gases ácidos adicional T3, por detrás de la unidad de tratamiento T1, en la que se efectúan dos etapas adicionales, cada una de las cuales comprende la absorción de un disolvente específico, selectivo de H₂S, y una regeneración relativa. Dichas etapas son adecuadas para separar el H₂S del CO₂, presente en la corriente de gas de ácido obtenido a partir de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1 de la unidad U1 para obtener una corriente de H₂S concentrado para ser reintroducido en el reactor de desoxigenación A1 a través de la nueva línea R3 descrita anteriormente, que conecta la T3 a la sección HDO, preferiblemente al compresor K1 de la línea de reciclado de hidrógeno, y en particular, a la aspiración del compresor K1.

Absorbentes adecuados solo para la absorción de H₂S, que puede ser utilizados en el método de la presente invención en la unidad de T3, son bien conocidos por los expertos en la materia. Según un aspecto preferido, se usan aminas disponibles en el mercado, producidas por DOW y BASF, y preferiblemente metildietanolamina (MDEA) con promotores o activados. Las aminas adecuadas producidas por DOW son, por ejemplo, las de la serie UCARSOL™ HS, tales como, por ejemplo, HS101, HS102, HS103, HS104 y HS115, y preferiblemente el solvente UCARSOL™ HS 102.

En el método de la presente invención, como se describió anteriormente, el uso de la sección de absorción de gases ácidos T2 instalada en el gas reciclado, no es necesario en la sección ISO, y para este propósito se instala la línea de derivación X: Por lo tanto, T2 posiblemente se puede volver a utilizar para una de las dos etapas de separación adicionales, necesarias para separar el H₂S del CO₂ descrito anteriormente. El uso de T2 no es necesario ya que el flujo que sale del reactor A2 no contiene H₂S.

El CO₂ luego se recupera de la cima de las dos columnas de absorción y se envía a la cámara de termocombustión final de la planta de recuperación de azufre (del tipo Claus) que normalmente está presente en las refinerías, o a cualquier horno de refinería previamente equipado con chimeneas específicas en algunos quemadores para la introducción de dicha corriente.

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

El modo de funcionamiento tradicional, conocido por una persona experta en la materia y según lo que se ha descrito e indicado anteriormente en Fundamental and Practical Aspects of the Claus Sulfur Recovery Process P.D. Clark, N.I. Dowling and M. Huang, Alberta Sulfur Research Ltd., Calgary, Alberta, Canada, se utiliza cuando, en la refinería en la que están presentes las unidades de hidrodesulfuración U1 y U2, hay otras fuentes de H₂S como para considerar insignificante la contribución del proceso HDO/ISO (por ejemplo, hidrocraqueadores u otras hidrodesulfuraciones de fracciones de hidrocarburos): cuando el funcionamiento se lleva a cabo según este modo, la mezcla gaseosa de CO₂/H₂S se introduce en la unidad de recuperación de azufre, junto con el H₂S derivado de las otras fuentes, en el que dicha unidad de recuperación de azufre se usa como está, es decir, sin sufrir ninguna modificación. Según este modo, el método de la presente invención comprende instalar una línea de conexión entre T1 y la unidad de recuperación de azufre.

- El modo de funcionamiento modificado es adecuado para el tratamiento de pequeñas cantidades de gases ácidos con un contenido de H₂S extremadamente bajo, como en el caso en el que no hay otras fuentes significativas de H₂S además del proceso HDO/ISO: preferiblemente, dicho modo utiliza una unidad del tipo Claus y se efectúa mediante la instalación, desde la unidad T1, de una línea de derivación de la sección caliente en la unidad Claus (horno) y mediante la sustitución del catalizador del primero de los reactores Claus de la unidad de recuperación de azufre con un catalizador adecuado para el tratamiento de corrientes gaseosas en el que el H₂S está presente en una concentración inferior a 30 % en moles. Dichos catalizadores pueden seleccionarse entre óxidos de metales del grupo VIB combinados con metales de transición del grupo VIII y se describen, por ejemplo, en la documentación US 6372193 y en los documentos que se citan allí.
- En este caso, la unidad para el tratamiento del gas de cola que posiblemente esté presente, continúa funcionando para asegurar una reducción adicional de las emisiones de SO₂.
- La recuperación de azufre se completa mediante la condensación del azufre líquido en los tanques de recolección que normalmente forman parte de una unidad de recuperación de azufre.
- El hidrógeno necesario para la unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos, mediante su hidrólisis, hidrodeshidrogenación e isomerización, comprende hidrógeno reciclado y un flujo de hidrógeno de reposición, preferiblemente mezclado con hidrógeno reciclado e introducido en los reactores A1 y A2 utilizados para la etapa HDO y la etapa ISO: dicho hidrógeno de reposición se puede suministrar, como se indicó anteriormente, mediante unidades de reformación que normalmente ya están presentes en las refinerías. En particular, la nafta pesada (BP 80-160 °C) se puede introducir en una unidad de reformación catalítica.
- Las condiciones de reacción de reformación difieren según el tipo de unidad instalada: para las unidades de reformación semigenerativas, la presión de funcionamiento es de 16-28 barg con un catalizador de platino-renio y una relación H/C de <4; para unidades de reformación continua de nueva generación, la presión de funcionamiento es de 2,5-5 barg con un catalizador de platino-estaño y un H/C <3; el producto deseado es el reformado, una base de gasolina con un alto número de octanos (98-101) con la formación simultánea de H₂.
- El gas natural, el gas combustible, el GLP o la nafta virgen se introducen en la unidad de reformación de vapor; la reacción de reformación con vapor tiene lugar con un catalizador de níquel sobre alúmina a altas temperaturas de 750-900 °C y una presión de funcionamiento de 20-40 barg. El producto deseado es H₂.
- El hidrógeno derivado de la reformación se puede introducir en los reactores (A1) y (A2) por medio de líneas que ya existan o líneas específicas para este propósito, respectivamente indicado como LH1, en el reactor de hidrodeshidrogenación A1, y LH2, en el reactor de isomerización A2, y posiblemente tras la purificación y concentración del flujo de hidrógeno por medio de un sistema PSA. Esta configuración permite obtener una introducción de hidrógeno independiente y autónoma para cada reactor, mejorando así la flexibilidad y la operatividad de las plantas. Este aspecto representa una mejora con respecto a los procesos de hidrodeshidrogenación de aceites vegetales habituales, que comprenden un solo circuito de hidrógeno para los dos reactores. El sistema PSA (adsorción por cambio de presión, por sus siglas en inglés), cuando está presente, utiliza, por ejemplo, una serie de lechos llenos de material adsorbente, generalmente una zeolita. La corriente de gas rica en hidrógeno fluye a través del lecho, los productos gaseosos se adsorben y, como el hidrógeno tiene una tendencia menor a ser adsorbida, se obtiene un flujo de hidrógeno puro en la salida de la unidad PSA. La regeneración del lecho de adsorción debe realizarse cíclicamente por despresurización.
- No es necesario añadir un sistema de purificación de la materia prima de origen biológico a la unidad de producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos mediante su hidrólisis, hidrodeshidrogenación e isomerización, obtenidas con el método de transformación de la presente invención por la unidad de hidrosulfuración; el propósito de estos sistemas, de hecho, es normalmente eliminar las impurezas que pueden envenenar el catalizador HDO, como metales (P, Fe, Ca, Mg, K y Na) y nitrógeno, pero en el caso de la presente invención, esta eliminación se efectúa durante la misma etapa de hidrólisis.
- La figura 1 muestra un ejemplo de un esquema relacionado con la unidad ID y la figura 2 muestra un ejemplo relacionado con la unidad HDO/ISO, en el que dichas unidades se derivan del método de modernización de la presente invención: las partes de la figura 1 corresponden a una nueva instalación, y en la figura 2, las partes y líneas discontinuas corresponden a nuevas instalaciones, mientras que las partes y las líneas continuas corresponden a equipos de hidrosulfuración ya existentes.
- En particular, en la figura 1, R_{ID} es el reactor de hidrólisis, H_q la línea a través de la cual se introduce el agua y H_b es la línea a través de la cual se introducen los glicéridos, que se someten a hidrólisis en R_{ID} a los ácidos grasos y glicerina correspondientes. El agua, en la que se disuelve la glicerina junto con las impurezas contenidas en la mezcla original de glicéridos, llega a través de la línea LG a la sección de separación S_{ID}, que comprende un flash para eliminar la mayor parte del agua y una columna de destilación para anhidrificar la glicerina (no se muestra en la figura). El agua se elimina a través de la línea H_e y la glicerina se recupera a través de la línea H_f.

ES 2 748 273 T3

Los ácidos grasos se envían a través de la línea LD al reactor de hidrodeshidrogenación A1 (no se muestra en la figura 1), el flash B está presente en la línea para la deshidratación de dichos ácidos, de los cuales se recupera el agua a través de la línea Hg.

5 En la figura 2, "Material introducido" es la mezcla de los ácidos grasos derivados de la unidad de hidrólisis ID, a través de la línea LD. La materia prima de ácidos grasos derivados de la unidad de hidrólisis ID se introduce al tambor de expansión S1 a través de dicha línea LD tras mezclarla con parte del producto de reacción con una proporción de producto no superior al 30 % en peso con respecto al total de materia prima introducida en el reactor, dicha materia prima total está compuesta de materia prima fresca y dicho producto reciclado. El producto de reacción se recicla a través de la línea R1: por lo tanto, la equalización de la materia prima compuesta de material introducido fresco y la fracción del producto reciclado se lleva a cabo en S1.

La materia prima que sale de S1 llega al intercambiador de efluente de materia prima E1 a través de la línea 2 en la que está situada la bomba P1.

15 El intercambio de calor entre la materia prima y el producto que sale del reactor A1 tiene lugar en E1. La materia prima llega a la línea de introducción de hidrógeno 4 a través de la línea 3, y la mezcla de hidrógeno y materia prima se introduce en el reactor A1 a través de la línea 5: el horno F1 que calienta la mezcla a la temperatura de reacción está situado en esta línea.

20 El producto de hidrodeshidrogenación que sale del reactor llega al intercambiador E1 a través de la línea 6 y posteriormente llega al intercambiador de aire a través de la línea 7 y del separador de alta presión H1 a través de la línea 7a. La separación del agua SW, la fracción de hidrocarburos formada durante la etapa de hidrodeshidrogenación y la mezcla predominantemente gaseosa que consiste en H_2 , H_2S y CO_2 , tiene lugar en dicho separador H1. La fracción de hidrocarburos se envía a través de la línea 8 al separador de baja presión L1. La mezcla de H_2 , H_2S y CO_2 se envía a través de la línea 9 a la unidad de tratamiento de gases ácidos T1. Los CO_2 y H_2S se absorben en dicha unidad de gases ácidos T1 por medio de un absorbente específico y dicho absorbente se regenera: de esta manera se obtiene una corriente de hidrógeno y una corriente de CO_2 y H_2S en la salida de la unidad T1. La corriente de hidrógeno llega a la línea 11 a través de la línea 10, que introduce el hidrógeno derivado de una fuente interna de la refinería, por ejemplo, una unidad de reformación. Los compresores K1 y K2 están presentes en la línea 10 y la línea 11, respectivamente. El hidrógeno proviene de la línea I, que representa la red de suministro de hidrógeno de la refinería. El flujo de hidrógeno resultante llega a la línea de alimentación 3 a través de la línea 4. Las líneas 4a y 4b se ramifican desde la línea 4, lo que permite que parte del hidrógeno se introduzca a diferentes alturas del reactor, lo que también permite obtener un efecto de enfriamiento. La corriente de CO_2 y H_2S en la salida de la unidad T1 llega a la unidad de tratamiento de gases ácidos T3 a través de la línea 12.

25 La separación de CO_2 y H_2S tiene lugar en dicha unidad de gases ácidos T3 a través de dos etapas de absorción con absorbentes específicos y su respectiva regeneración: de esta manera, se obtiene una corriente de H_2S y una corriente de CO_2 en la salida de la unidad T3.

40 La corriente de H_2S que sale de T3 llega a la aspiración del compresor K1 a través de la línea R3, donde también llega el flujo de hidrógeno de la línea 10.

45 La corriente de CO_2 que sale de T3 se introduce en la cámara de termocombustión final de la planta Claus a través de la línea 13 o se envía a uno de los hornos de refinería adecuadamente equipados con conductos específicos para la inserción de dicha corriente.

50 Una separación adicional del agua SW tiene lugar en el separador de baja presión L1, junto con la separación de la mezcla de hidrocarburos de gas combustible (FG), que se elimina a través de la línea 41. La mezcla de hidrocarburos luego se envía a la columna de fraccionamiento C1 a través de la línea 14, en la que está situado el intercambiador b.

55 En la cima de la columna de fraccionamiento, la línea 29 lleva una mezcla de gas, que contiene agua y pequeñas cantidades de propano, al condensador a1. Dicha mezcla se introduce a través de la línea 30 en un acumulador M, donde se efectúa la separación del agua, las pequeñas cantidades de propano, que se eliminan a través de la línea 31, y el líquido utilizado como reflujo en la columna de fraccionamiento C1 a través de la línea 32 y la bomba P3.

60 Una fracción de hidrocarburos que contiene sustancialmente parafinas lineales que tienen un número de átomos de carbono que depende del tipo de material introducido utilizado, se separa del fondo de la columna de fraccionamiento. Dicha fracción de hidrocarburos llega al secador de vacío V1 por medio de la línea 15 en la que está situado el intercambiador c. El flujo de producto de hidrocarburos que sale de V1 pasa a través de la línea 16 a la bomba d y luego al intercambiador, y a través de la línea 17, antes de que se introduzca parcialmente en la sección de isomerización posterior a través de la línea L y se recicle parcialmente en el material introducido a través de la línea R1.

65 El producto de hidrocarburos de la sección HDO que sale del intercambiador se introduce a través de la línea L al tambor de compensación S2. La línea de reciclaje R2 del producto de isomerización se inserta en la línea L y la

ecualización de la materia prima se obtiene en S2.

La materia prima que sale de S2 llega al intercambiador E2 a través de la línea 18 en la que está situada la bomba P2.

El intercambio de calor entre la materia prima y el producto que sale del reactor A2 tiene lugar en E2. La materia prima llega a la línea de introducción de hidrógeno 20 a través de la línea 19, y la mezcla de hidrógeno y materia prima se introduce en el reactor A2 a través de la línea 21: el horno F2 que calienta la mezcla a la temperatura de reacción está situado en esta línea.

Según un esquema alternativo, que no se muestra en la figura, el separador de baja presión L1 puede funcionar para obtener una separación adicional del agua SW y la separación, a partir de la mezcla de hidrocarburos, tanto del gas combustible como de pequeñas cantidades de GLP, que se eliminan a través de la línea 41. La mezcla de hidrocarburos restante, que contiene sustancialmente parafinas lineales, se envía directamente al secador de vacío V1. Esta solución simplificada en relación con el área de separación del flujo que sale del reactor HDO la permite la nueva estructura obtenida con el proceso de la presente invención: la presencia de la unidad de hidrólisis permite la recuperación en forma de glicerina de la glicerina que forma parte de la estructura de los ésteres de ácidos grasos, por lo tanto, el propano no se forma en lo absoluto en la unidad de hidrodesoxigenación o solo en cantidades pequeñas, lo que simplifica las operaciones posteriores de purificación y separación entre la unidad de hidrodesoxigenación y la unidad de hidroisomerización.

El producto de isomerización que sale del reactor A2 llega al intercambiador E2 a través de la línea 22 y posteriormente llega al intercambiador de aire a2 a través de la línea 23 y del separador de alta presión H2 a través de la línea 24. La separación del agua SW, la fracción de hidrocarburos isomerizados que se forma durante la etapa de isomerización y el hidrógeno, tiene lugar en dicho separador H2. La fracción de hidrocarburos se envía a través de la línea 25 al separador de baja presión L2. La corriente de hidrógeno sale del separador H2 a través de la línea 26 y dicha línea 26 se une a la línea X, cuya función es permitir el desvío de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2. T2 es parte de la unidad de hidrodesulfuración que se ha modernizado y no se utiliza en la nueva unidad HDO/ISO. Por lo tanto, la línea X permite que el flujo de hidrógeno no pase a través de T2 y se una a la línea 27, a través de la cual el flujo de hidrógeno llega a la línea 28, que introduce el hidrógeno derivado de una fuente interna de la refinería, por ejemplo, una unidad de reformación. Los compresores K3 y K4 están presentes en la línea 27 y 28, respectivamente. El flujo de hidrógeno resultante llega a la línea de introducción 19 a través de la línea 20. Las líneas 20a y 20b que ya existen se ramifican desde la línea 20, lo que permite que parte del hidrógeno se introduzca a diferentes alturas del reactor de isomerización, lo que también permite obtener un efecto de enfriamiento.

Una separación adicional tiene lugar en el separador de baja presión L2, del agua SW de la mezcla de hidrocarburos isomerizados y del gas combustible (FG) que se elimina por medio de la línea 33. La mezcla de hidrocarburos isomerizados luego se envía a la columna de fraccionamiento C2 por medio de la línea 34, en la que está situado el intercambiador b2. Una fracción de hidrocarburos isomerizados se separa del fondo de la columna de fraccionamiento. Dicha fracción de hidrocarburos llega al secador de vacío V2 a través de la línea 35 en la que está situado el intercambiador s. El flujo de producto de hidrocarburos isomerizados se introduce en la bomba P3 a través de la línea 36: el flujo que sale de la bomba se recupera parcialmente y se recicla parcialmente a través de la línea R2 hacia la línea L. El producto recuperado es un diésel de alta calidad de origen biológico (diésel verde).

En la cima de la columna de fraccionamiento C2, la línea 37 lleva una mezcla de gas combustible y nafta al intercambiador a3. Dicha mezcla se introduce en un acumulador M1 a través de la línea 38. El gas combustible se separa de la nafta en dicho acumulador M1. El gas combustible se elimina a través de la línea 39 que se une a la línea 25.

La nafta se recicla parcialmente a través de la línea 40 en la que se encuentra la bomba P4, a la columna de fraccionamiento C2 (línea 40a) y se recupera parcialmente como nafta de alta calidad de origen biológico (nafta verde).

Por lo tanto, se ha encontrado un método para transformar unidades de hidrodesulfuración en unidades de conversión de mezclas biológicas, que contienen ésteres de ácidos grasos, en bases de combustible, principalmente componentes diésel y diésel, además de nafta y gas combustible: dicho método comprende variaciones mínimas en el equipo ya existente, una cantidad reducida de sustituciones adecuadamente seleccionadas y nuevas instalaciones, en las que dichas nuevas instalaciones permiten obtener un aumento significativo en la productividad con una reducción de los fenómenos de corrosión asociados con la presencia de cloruros o su eliminación, y el uso de cantidades más pequeñas de hidrógeno.

El método de la presente invención permite obtener una nueva biorrefinería adecuada para efectuar un proceso hidro-HDO/ ISO para la producción de fracciones de hidrocarburos, que pueden usarse como combustibles, a partir de mezclas de origen biológico que contienen ésteres de ácidos grasos, en os que dicho proceso hidro-HDO / ISO, como se describió anteriormente en detalle, comprende las siguientes etapas:

1) hidrólisis de la mezcla de origen biológico para convertirlos en ácidos grasos y glicerina;

2) hidrodeshidrogenación de los ácidos grasos obtenidos en la etapa (1), lo que permite obtener una mezcla de parafinas;

5 3) hidroisomerización de la fracción de parafina obtenida en la etapa (2) para proporcionar una fracción de hidrocarburos diésel.

Dicha nueva biorrefinería comprende por lo tanto:

- 10 - una unidad de hidrólisis ID que comprende un reactor de hidrólisis R₁₀,
- una unidad de hidrodeshidrogenación,
- una unidad de hidroisomerización,
- una línea de conexión LD entre la unidad de hidrólisis ID y la unidad de hidrodeshidrogenación,
- una línea de conexión L entre la unidad de hidrodeshidrogenación y la unidad de hidroisomerización,
- 15 - posiblemente una línea de reciclaje de productos para la unidad U1,
- posiblemente una línea de reciclaje de productos para la unidad de hidroisomerización.

Dichas unidades y líneas son las que se han descrito anteriormente. Dicha biorrefinería también comprende uno o más de los siguientes equipos: un intercambiador de calor o más de uno, un sistema de calefacción o más de uno, una unidad de tratamiento de gases ácidos o más de una, una unidad de fraccionamiento de los productos obtenidos o más de una, y una unidad de separación de gases o más de una.

Como se especifica anteriormente, el método de modernización que es objeto de la invención, la unidad hidro-HDO/ISO obtenida utilizando el método de modernización de la presente invención y la nueva biorrefinería permiten obtener diésel con propiedades óptimas (un alto índice de cetano, propiedades de frío óptimas, un alto poder calorífico). También se obtienen una fracción de queroseno y una fracción de nafta, en las que dicha fracción de nafta se puede usar como base para la gasolina, lo que permite maximizar sus bioalícuotas gracias a la integración en el depósito de gasolina de la refinería, o enviarlas a la reformación, y contribuir de esta manera a la síntesis de hidrógeno para ser utilizado en el proceso hidro-HDO/ISO. La nueva estructura permite controlar los fenómenos de corrosión, un menor consumo de hidrógeno, un aumento en la productividad y la recuperación de glicerina, como subproducto, que puede ser explotado comercialmente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para transformar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, en una biorrefinería que contiene una unidad hidro-HDO/ISO para la producción de fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de origen biológico que contienen glicéridos de ácidos grasos mediante hidrólisis de la mezcla de glicéridos de origen biológico para transformarlos en glicerina y los ácidos grasos correspondientes, hidroxigenación de dichos ácidos tras la eliminación de la glicerina y la posterior isomerización, por lo que la etapa de hidrólisis se lleva a cabo haciendo reaccionar las mezclas de origen biológico que contienen glicéridos con agua, sin un catalizador, formando una mezcla de ácidos grasos y glicerina, por lo que la mezcla de ácidos grasos y glicerina es bifásica y está compuesta por una fase acuosa más densa que contiene glicerina y la mayoría de las impurezas presentes en la carga inicial y una fase orgánica menos densa que contiene ácidos grasos, por lo que las dos fases se separan, la glicerina se recupera de la fase acuosa y los ácidos se introducen en la etapa HDO, en la que cada una de las unidades de hidrodesulfuración U1 y U2 comprende:

- 15 - un reactor de hidrodesulfuración, (A1) para la unidad U1, y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfuración,
- un intercambiador de calor o más de uno entre la materia prima y el efluente del reactor,
- un sistema de calentamiento de la materia prima por delante del reactor,
- 20 - una unidad de tratamiento de gases ácidos por detrás del reactor, que contiene un absorbente (B) para H₂S, dicha unidad denominada T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2

y en la que dicho método comprende:

- 25 - instalar una unidad ID, que comprende un reactor de hidrólisis R_{id}, para hidrolizar dichos glicéridos de ácidos grasos y transformarlos en ácidos grasos y glicerina, y eliminar impurezas por delante de la unidad U1,
- instalar una línea de conexión LD entre la unidad ID y la unidad U1 para enviar los ácidos grasos al reactor 1A,
- posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U1,
- posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U2,
- 30 - instalar una línea L entre las unidades U1 y U2, que las conecta en serie,
- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A1, por un catalizador de hidroxigenación,
- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A2, por un catalizador de isomerización,
- instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2,
- sustituir el absorbente (B), en la unidad para el tratamiento de gases ácidos T1, por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que el reactor de hidrólisis R_{id} tiene la forma de una columna con una entrada en la parte superior para introducir agua, una entrada en la parte inferior para introducir la mezcla de origen biológico, una salida en la parte más alta del reactor para los ácidos grasos conectada a la línea LD, y una salida desde el fondo para el agua y la glicerina.

3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que está presente una sección para la deshidratación de ácidos grasos en la línea LD.

4. El método según la reivindicación 2, en el que la salida del reactor R_{id} está conectada a una sección de separación S_D a través de una línea LG que comprende un flash y una columna de destilación para separar el agua de la glicerina.

5. El método según la reivindicación 1 para transformar una refinería que comprende un sistema que contiene dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, una biorrefinería que contiene una unidad hidro-HDO/ISO, en la que cada una de las unidades de hidrodesulfuración U1 y U2 comprende:

- 50 - un reactor de hidrodesulfuración, (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfuración,
- un intercambiador de calor o más de uno entre la materia prima y el efluente del reactor,
- 55 - un sistema de calentamiento de la materia prima por delante del reactor,
- una unidad de tratamiento de gases ácidos por detrás del reactor que contiene un absorbente (B) para H₂S, dicha unidad se llama T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,

y en la que dicho método comprende:

- 60 - instalar una unidad ID que comprende un reactor de hidrólisis R_{id} por delante de la unidad U1;
- instalar una línea de conexión LD entre la unidad ID y la unidad U1;
- instalar una línea L entre la unidad U1 y la unidad U2 que las conecta en serie;
- posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U1 y posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U2;
- 65 - sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A1, por un catalizador de hidroxigenación;

- sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A2, por un catalizador de isomerización;
 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2;
 - sustituir el absorbente (B), en la unidad para el tratamiento de gases ácidos T1, por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.
- 5 - instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 por detrás de la unidad de tratamiento de los gases ácidos T1 con el fin de separar el H₂S;
- reciclar el H₂S al reactor A1.
6. El método según la reivindicación 1 o 5 para transformar una refinería que comprende un sistema que
10 contiene dos unidades de hidrodesulfuración, U1 y U2, en una biorrefinería que contiene una unidad hidro-HDO/ISO, en la que cada una de las unidades de hidrodesulfuración U1 y U2 comprende:
- un reactor de hidrodesulfuración, (A1) para la unidad U1 y (A2) para la unidad U2, en el que dicho reactor contiene un catalizador de hidrodesulfuración,
 - 15 - un intercambiador de calor o más de uno entre la materia prima y el efluente del reactor,
 - un sistema de calentamiento de la materia prima por delante del reactor,
 - una unidad de tratamiento de gases ácidos por detrás del reactor que contiene un absorbente (B) para H₂S, dicha unidad se llama T1 en la unidad U1 y T2 en la unidad U2,
 - 20 - una línea de reciclaje de hidrógeno y un compresor en dicha línea, dicho compresor se denomina K1 en la unidad U1 y K2 para la unidad U2,
- y en la que dicho método comprende:
- instalar una unidad ID que comprende un reactor de hidrólisis R_{id} por delante de la unidad U1;
 - 25 - instalar una línea de conexión LD entre la unidad ID y la unidad U1;
 - instalar una línea L entre la unidad U1 y la unidad U2 que las conecta en serie;
 - posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U1 y posiblemente instalar una línea de reciclaje de productos para la unidad U2;
 - sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A1, por un catalizador de hidrodesoxigenación;
 - 30 - sustituir el catalizador de hidrodesulfuración, en el reactor A2, por un catalizador de isomerización;
 - instalar una línea de derivación X de la unidad de tratamiento de gases ácidos T2 de la unidad U2;
 - sustituir el absorbente (B), en la unidad para el tratamiento de gases ácidos T1, por un absorbente específico para CO₂ y H₂S.
 - instalar una unidad de tratamiento de gases ácidos T3 por detrás de la unidad de tratamiento de gases ácidos T1;
 - 35 - instalar una línea de R3 para el reciclaje de los H₂S de la unidad de T3 al compresor K1 de la línea de reciclaje de hidrógeno de la unidad U1.
7. Un método según la reivindicación 6, en el que la unidad de tratamiento de gases ácidos T3 contiene dos
40 áreas de absorción, cada una de las cuales contiene un absorbente específico para CO₂.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende:
- conectar la unidad U1 a una unidad de recuperación de azufre que contiene una sección térmica y una sección catalítica, mediante la instalación desde la unidad T1 de U1 de una línea de derivación de la sección térmica de dicha
45 unidad de recuperación de azufre;
 - sustituir el catalizador del primer reactor de la sección catalítica de la unidad de recuperación de azufre por un catalizador para redox selectivo en frío.
9. El método según la reivindicación 1, en el que se instala un tambor de compensación (S) por delante de cada
50 uno de los reactores A1 y A2.
10. El método según la reivindicación 1, en el que se usan las unidades U1 y U2, que contienen separadores de alta presión, separadores de baja presión, columnas de separación y posiblemente secadores.
- 55 11. El método según la reivindicación 1, en el que se usan las unidades U1 y U2, que contienen líneas para introducir hidrógeno de reposición, posiblemente tras mezclarlo con hidrógeno reciclado, en cada uno de los reactores (A1) y (A2) y/o que contienen unidades de separación/lavado de gases por detrás de cada uno de los reactores (A1) y (A2).
- 60 12. El método según la reivindicación 11, en el que dichas líneas para introducir hidrógeno provienen de unidades de reformación.
13. El método según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que las fracciones de hidrocarburos que se pueden obtener de la biorrefinería son combustibles o componentes de combustible.
- 65 14. El método según la reivindicación 13, en el que el combustible o el componente de combustible que se puede

obtener de la biorrefinería es una fracción diésel.

15. El método según la reivindicación 14, en el que la fracción de diésel contiene una fracción de queroseno y una fracción de gasóleo.

5

16. El método según la reivindicación 14, en el que también se obtiene una fracción de nafta.

17. El método según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que se instala una línea de reciclaje de productos en la unidad U1, que tiene una tasa de flujo no superior a la mitad de la tasa de flujo de la línea LD.

10

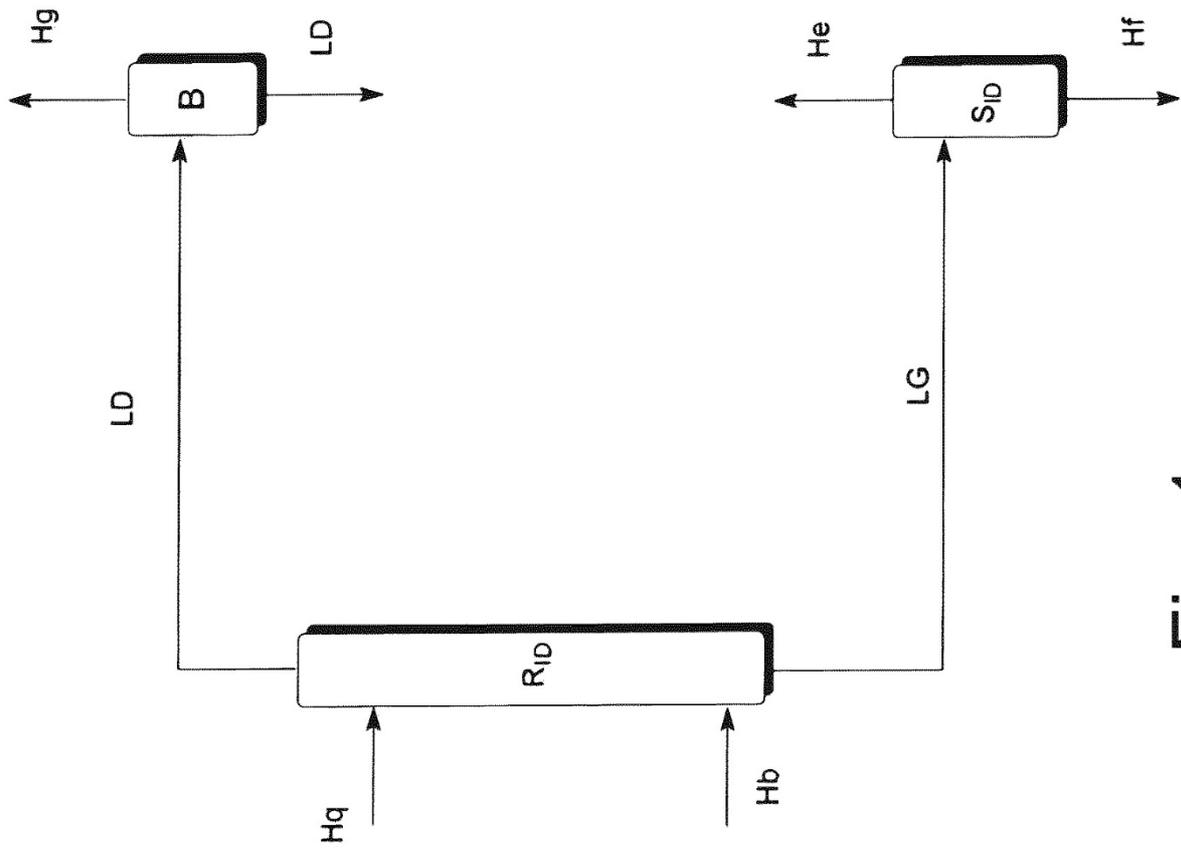


Fig. 1

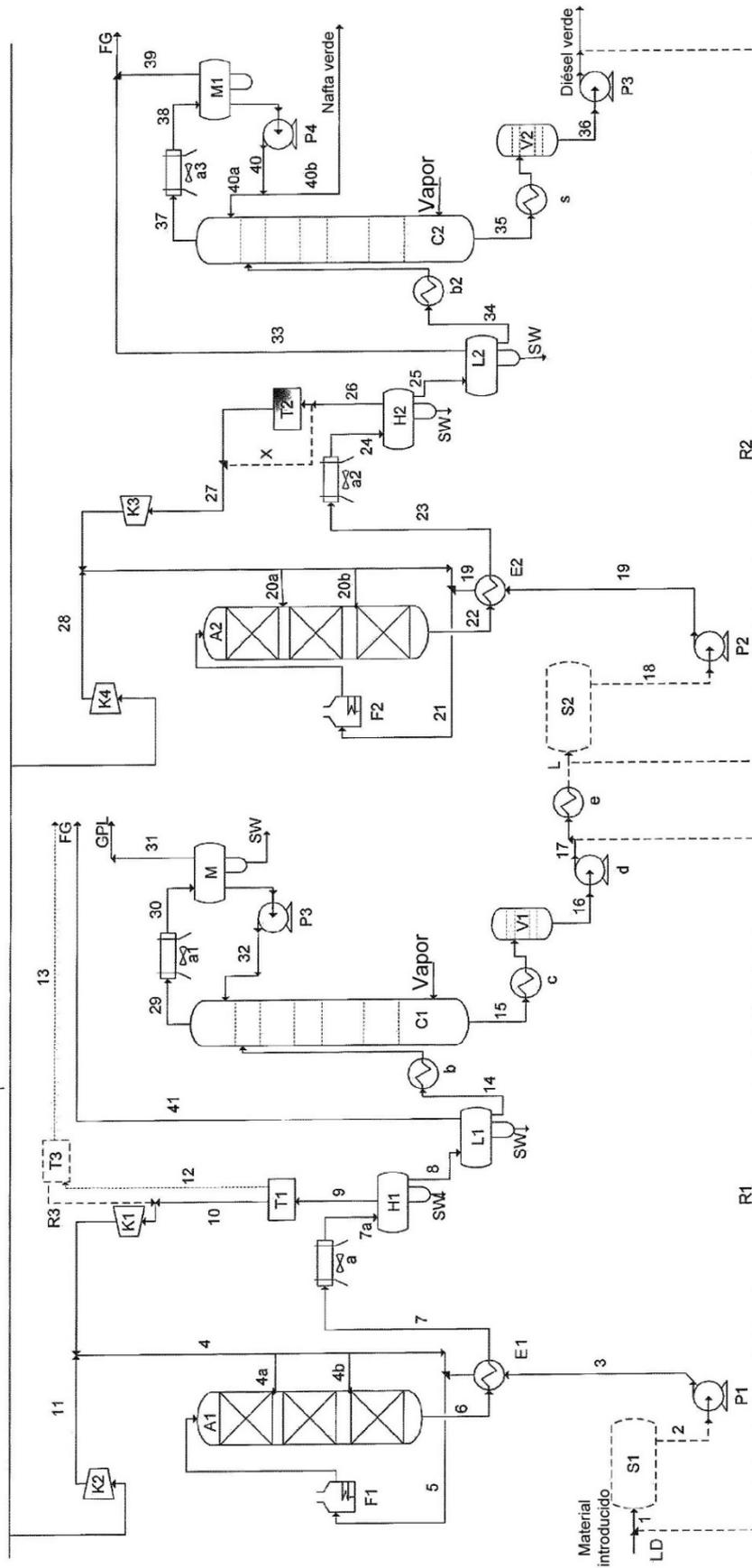


Fig. 2