

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 862 100**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

F25J 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2016** **PCT/EP2016/065216**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017** **WO17045791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2016** **E 16736024 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.03.2021** **EP 3349879**

54 Título: **Procedimiento para la separación y purificación de propano renovable**

30 Prioridad:

18.09.2015 FI 20155672

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

07.10.2021

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.0%)

Keilaranta 21

02150 Espoo , FI

72 Inventor/es:

SAVOLAINEN, PEKKA;

VAN DE VELDE, ROGIER;

VISURI, JUHA y

VAN DEN BERG, MARTIJN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 862 100 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la separación y purificación de propano renovable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a métodos para tratar corrientes de gas que comprenden hidrógeno y propano, más específicamente a métodos para tratar los gases de salida de un reactor generados en un hidrot ratamiento tal como una hidrodesoxigenación de fuentes de alimentación renovables, en particular fuentes de alimentación que

Antecedentes

Los combustibles renovables son combustibles producidos a partir de fuentes renovables. Dichos combustibles incluyen el biodiésel. Una posible fuente de materia prima para preparar biodiésel es utilizar una materia prima que contiene glicéridos, que están presentes en muchas fuentes de alimentación renovables, incluidos muchos aceites vegetales y grasas animales. Esta materia prima normalmente contiene triglicéridos, al igual que cantidades de diglicéridos y monoglicéridos. Los triglicéridos normales tienen una cadena principal de glicerol con hasta tres ácidos grasos de cadena larga unidos covalentemente a la cadena principal de glicerol a través de un enlace éster. La cadena principal de glicerol se puede separar de los ácidos grasos y los ácidos grasos pueden tener una longitud de la cadena de carbono que es adecuada para su uso, normalmente después de un procesamiento adicional, como combustibles, aditivos y lubricantes, por ejemplo. A menudo, la materia prima de glicéridos sufre una desoxigenación catalítica bajo presión de hidrógeno, lo que proporciona hidrocarburos con una longitud de cadena adecuada para su uso como combustibles o lubricantes, así como propano y/o propileno procedentes de la cadena principal de glicerol.

El documento WO 2013/148906 (de ExxonMobil Research and Engineering Company) se refiere al procesamiento de alimentaciones que contienen triglicéridos de fuentes renovables para preparar un producto combustible de diésel olefínico y propileno. En los párrafos [0086]-[0089] se describe que se puede separar el propileno de los componentes de la fase gaseosa, que pueden incluir H₂O, CO₂, CO, H₂, H₂S, N₂, fracciones ligeras y propano. Esto implica la separación de los productos de la fase gaseosa de los productos líquidos de la reacción de desoxigenación. A continuación, se separa el propileno de los restantes componentes de la fase gaseosa. Se indica que las columnas de destilación criogénica son ventajosas para separar el propano del propileno y se sugiere que otra opción para separar el propileno de la mezcla en fase gaseosa podría ser el uso de un tren de separación de gases similar a la separación usada en algunos sistemas de reacción de craqueo catalítico fluidizado.

El documento US 8 318 996 B2 (de UOP LLC) se refiere a métodos para tratar un gas de reciclado de hidrógeno en un procedimiento para convertir una materia prima biorrenovable en diésel verde que comprende eliminar los hidrocarburos ligeros del gas de reciclado de hidrógeno poniendo en contacto el gas de reciclado de hidrógeno con un aceite de esponja. A continuación se recupera el propano del aceite de esponja rico en propano mediante una unidad de fraccionamiento de propano.

El documento US 2003/033929 divulga un procedimiento para la purificación de una mezcla hidrógeno/hidrocarburos.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de métodos adicionales que permitan separar al menos el propano del hidrógeno.

Sumario de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método y una planta que permitan separar al menos el propano del hidrógeno de una manera que maximice la recuperación de hidrógeno y que reduzca al mismo tiempo la huella y/o el consumo de energía de dicho método y dicha planta para llevar a cabo este método.

Para resolver el problema, la presente invención proporciona un método para tratar una corriente de gas que comprende hidrógeno y propano, de acuerdo con la reivindicación 1.

Esto es, los inventores de la presente invención, en un primer aspecto de la invención, descubrieron que la combinación de una separación por membrana, en la que la membrana es más permeable al hidrógeno que al propano, con una unidad de destilación a presión elevada que opera por encima de 2 MPa (20 barg) para la separación del hidrógeno del propano proporciona una separación doble del hidrógeno del propano, primero en la membrana y después en la destilación a presión elevada. La separación por membrana reduce el volumen de gas que se ha de separar en la etapa de destilación a presión elevada, lo que permite una reducción de las dimensiones y del consumo de energía de la unidad de destilación a presión elevada debido al menor volumen y a la mayor temperatura del punto de rocío del gas que se ha de tratar. Adicionalmente, la combinación de una unidad de separación por membrana, siendo la membrana más permeable al hidrógeno que al propano, con una unidad de destilación a presión elevada permite la recuperación energéticamente eficaz tanto del hidrógeno como del propano,

estando este último presente en un volumen significativo en comparación con el refinado de gasóleo a partir de materias primas sin glicéridos, por ejemplo, la destilación de crudo.

La membrana, que es selectiva al hidrógeno con respecto al propano, puede exhibir una selectividad por el hidrógeno con respecto al propano de al menos 5.

La corriente de gas puede comprender además al menos un gas adicional seleccionado entre el grupo que consiste en: H_2O , CO_2 , CO , H_2S , NH_3 e hidrocarburos ligeros. A menudo hay presentes óxidos de carbono (por ejemplo CO y CO_2) en corrientes de gas procedentes del procesamiento de materias primas renovables.

La corriente de retenido se puede someter a una o más etapas de tratamiento complementario para eliminar al menos una parte del al menos un gas adicional antes de someterla a la unidad de destilación a presión elevada por encima de 2 MPa (20 barg).

Cuando la corriente de gas comprende además al menos CO_2 y/o H_2S , la corriente de gas se puede someter a una etapa de lavado con aminas con el fin de eliminar al menos una parte de los componentes gaseosos CO_2 y/o H_2S antes de proporcionarla a la membrana.

La corriente de gas puede proceder de una materia prima renovable.

La corriente de gas puede proceder del hidrotratamiento de una materia prima de glicéridos y/o una materia prima que contiene glicerol, tal como una hidrodesoxigenación de una materia prima de glicéridos y/o una materia prima que contiene glicerol.

La destilación a presión elevada se puede llevar a cabo a presiones por encima de 2 MPa (20 barg), tal como a una presión entre 2,5 MPa (25 barg) y 4 MPa (40 barg).

La destilación a presión elevada se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a -70°C , tal como a una temperatura superior a 0°C .

La corriente de gas puede contener al menos un 75 % en moles de hidrógeno.

La corriente de gas puede contener al menos un 3 % en moles de propano.

La corriente de retenido puede contener menos de un 65 % en moles de hidrógeno.

La corriente de retenido puede contener más de un 15 % en moles de propano, preferentemente más de un 25 % en moles de propano.

El propano obtenido de la destilación a presión elevada se puede formular en un producto que contiene propano. El producto que contiene propano puede comprender un agente odorizante.

El hidrógeno obtenido en la destilación a presión elevada se puede combinar con la corriente de permeado y se puede reciclar al menos parcialmente.

De acuerdo con la descripción anterior, se proporciona también un método para tratar una corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento generada por una hidrodesoxigenación y, opcionalmente, un hidrotratamiento adicional de una materia prima de glicéridos y/o una materia prima que contiene glicerol que comprenden hidrógeno y propano al igual que al menos un contaminante seleccionado entre el grupo que consiste en: H_2O , CO_2 , CO , H_2S , NH_3 e hidrocarburos ligeros, mediante destilación a presión elevada con lo que se separa el hidrógeno del propano, comprendiendo el método las etapas de:

a) proporcionar una unidad de destilación a presión elevada;

b) colocar, aguas arriba de la unidad de destilación a presión elevada, una unidad de separación por membrana selectivamente permeable al hidrógeno, estando la unidad de separación por membrana conectada a la unidad de destilación a presión elevada de modo que puede pasar una corriente de retenido de la unidad de separación por membrana a la unidad de destilación a presión elevada;

c) usar la unidad de separación por membrana para crear una corriente de permeado enriquecida en hidrógeno y empobrecida en propano en comparación con la corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento, que evita la unidad de destilación a presión elevada, y una corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento;

d) usar la unidad de destilación a presión elevada para crear una corriente rica en propano de la que se ha eliminado esencialmente el hidrógeno y una corriente rica en hidrógeno;

e) combinar la corriente de permeado con la corriente rica en hidrógeno,

y en el que la presión elevada está por encima de 2 MPa (20 barg).

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un esquema que ilustra una combinación de una separación por membrana y una destilación a presión elevada.

Descripción detallada de la invención

Cuando se describen las realizaciones de la invención se recurre a terminología específica con fines de claridad. Sin embargo, no se pretende limitar la invención a los términos específicos así seleccionados y se entiende que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos que funcionan de una manera similar para conseguir un fin similar.

Uno de los desafíos de la preparación de combustibles renovables a partir de materia prima renovable es el coste asociado al procesamiento. Muchos combustibles renovables implican reacciones que eliminan oxígeno de la materia prima renovable y existen una serie de estrategias para efectuar esto. La reacción o reacciones de desoxigenación dan como resultado un número de productos que se refinan adicionalmente para dar diferentes productos finales tales como el biodiésel, por ejemplo.

Los procedimientos de producción de combustibles renovables, por ejemplo, generan una serie de subproductos además del combustible de diésel renovable. Se puede recuperar una serie de estos subproductos pero no siempre se puede efectuar de modo que los esfuerzos de recuperación de los subproductos sean superiores al valor del subproducto, es decir, no siempre es factible, a menudo porque la energía devuelta por energía invertida (EROEI) es menor o igual a uno.

Los inventores han descubierto que la combinación de una unidad de membrana con una destilación a presión elevada maximiza la recuperación de propano e hidrógeno en una unidad de producción de combustibles renovables y reduce el consumo de energía, en particular cuando se usa materia prima de glicéridos que tiene una gran cantidad de precursor de biopropano.

Cuando se usan materias primas de glicéridos, cada molécula de glicérido (por ejemplo, mono-, di- o triglicérido) contendrá un resto glicerol que se puede convertir en biopropano. Actualmente, el propano se obtiene a partir del petróleo o se recupera de los campos de gas. El propano se usa en los Estados Unidos para calefacción doméstica y en algunos países, incluida Australia, el propano se usa más ampliamente como combustible de transporte. El biopropano producido de acuerdo con la presente invención se podría usar en aplicaciones en la que ya se usa el propano.

Por consiguiente, en el presente documento se proporciona un método para tratar una corriente de gas que comprende hidrógeno y propano, en la que el hidrógeno está presente como componente principal, comprendiendo el método las etapas de:

- a) proporcionar una membrana que tiene un lado de alimentación y un lado de permeado, siendo la membrana selectiva al hidrógeno con respecto al propano;
- b) hacer pasar la corriente de gas a través del lado de alimentación de la membrana;
- c) retirar del lado de alimentación una corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente de gas;
- d) retirar del lado de permeado una corriente de permeado enriquecida en hidrógeno y empobrecida en propano en comparación con la corriente de gas;
- e) someter la corriente de retenido a una destilación a presión elevada por encima de 2 MPa (20 barg) para separar el hidrógeno del propano, y en el que el hidrógeno obtenido en la destilación a presión elevada se combina con la corriente de permeado y se recicla al menos parcialmente.

La corriente de gas que comprende hidrógeno y propano en diversas realizaciones puede proceder de una materia prima renovable, es decir, de una materia prima que contiene cierta cantidad de una materia prima renovable tal como se describe en el apartado Materia prima.

Materia prima

Una materia prima renovable se refiere a una materia prima derivada de un componente de materia prima biológica que contiene aceites y/o grasas que contienen lípidos (por ejemplo, ácidos grasos o glicéridos), tales como aceites/grasas de plantas, aceites/grasas vegetales, aceites/grasas animales, aceites/grasas de pescado y aceites/grasas de algas, o aceites/grasas procedentes de otros procesos microbianos, por ejemplo aceites/grasas de algas genéticamente manipulados, aceites/grasas genéticamente manipulados de otros procesos microbianos y también aceites/grasas vegetales genéticamente manipulados. También se podrían usar componentes de tales materiales tales como, por ejemplo, ésteres de alquilo (normalmente ésteres de alquilo C₁-C₅, tales como ésteres de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo).

Estos aceites y/o grasas comprenden normalmente ácidos grasos C_{10} - C_{24} y derivados de los mismos, incluidos ésteres de ácidos grasos, glicéridos, es decir, ésteres de glicerol de ácidos grasos.

Una materia prima renovable específica es una materia prima glicerídica, que es una materia prima que contiene glicéridos, es decir, uno, dos o tres ácidos grasos unidos al glicerol a través de un enlace éster. La materia prima renovable también puede incluir glicerol. La producción de propano a partir de materias primas renovables se basa en el procesamiento de glicéridos (es decir, mono-, di- o triglicéridos así como mezclas de los mismos). Así pues, es deseable la presencia de al menos algunos glicéridos en la materia prima renovable. Se puede usar también materia prima que no comprende glicerol o glicéridos, tal como ácidos grasos; en este caso, el propano procede normalmente de reacciones de hidrocrackeo.

La materia prima puede incluir al menos un 2 % en peso de la materia prima que es una materia prima renovable, por ejemplo al menos un 5 % en peso, al menos un 25 % en peso, al menos un 50 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 90 % en peso o al menos un 95 % en peso. La materia prima también puede ser en su totalidad una alimentación de una materia prima renovable o puede incluir un 99 % en peso o menos de la alimentación que es una materia prima renovable, por ejemplo, un 90 % en peso o menos, un 75 % en peso o menos o un 50 % en peso o menos. Con respecto al contenido de glicéridos o glicerol, es ventajoso tener una gran cantidad de materia prima renovable en la materia prima ya que incluye potencialmente una mayor cantidad de glicéridos o glicerol. La materia prima que tiene menores cantidades de materia prima renovable puede tener otras ventajas. Por ejemplo, la desoxigenación catalítica de la materia prima renovable es a menudo exotérmica, lo que significa que puede ser ventajoso mezclar la materia prima renovable con una porción que no contiene oxígeno o con una porción que no es tan propensa a las reacciones exotérmicas durante las condiciones de desoxigenación catalítica. La mezcla se puede efectuar, por ejemplo, con materia prima de origen mineral, o se puede mezclar con un producto reciclado, por ejemplo, procedente de una desoxigenación catalítica con un contenido reducido de oxígeno. Si se usa un producto reciclado procedente de una desoxigenación catalítica en la materia prima, este puede corresponder a al menos un 10 % en peso de la materia prima que es un producto reciclado, o puede corresponder a al menos un 25 % en peso, al menos un 40 % en peso, al menos un 60 % en peso, al menos un 70 % en peso, al menos un 80 % en peso o al menos un 85 % en peso. El producto reciclado también puede corresponder a al menos un 60 % en peso o menos, tal como un 40 % en peso o menos o un 25 % en peso o menos.

Con respecto a una materia prima de glicéridos o glicerol, la materia prima puede incluir al menos un 1 % en peso de glicéridos o glicerol, tal como al menos un 10 % en peso, al menos un 20 % en peso, al menos un 35 % en peso, al menos un 50 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 90 % en peso. La materia prima también puede estar compuesta en su totalidad por glicéridos o glicerol o el contenido de glicéridos/glicerol puede ser de un 95 % en peso o menos, tal como un 90 % en peso o menos, un 75 % en peso o menos, un 50 % en peso o menos, un 40 % en peso o menos, un 25 % en peso o menos. Con respecto a la producción de propano y otras especies moleculares con tres átomos de carbono, son preferentes las materias primas que tienen mayores contenidos de glicéridos o glicerol. La materia prima de glicéridos incluye triglicéridos de ácidos grasos C_{10} - C_{28} , así como variantes de mono- y diglicéridos de los mismos.

Ejemplos de aceites vegetales incluyen, si bien no se limitan a los mismos, aceite de colza, aceite de canola, aceite de soja, aceite de coco, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de cacahuete, aceite de linaza, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, *tall oil*, aceite de maíz, aceite de ricino, aceite de jatrofa, aceite de jojoba, aceite de oliva, aceite de lino, aceite de camelina, aceite de cártamo, aceite de babasú, aceite de sebo y aceite de salvado de arroz, o fracciones de los aceites mencionados anteriormente tales como oleína de palma, estearina de palma, *tall oil* purificado y ácidos grasos de *tall oil*.

Ejemplos de grasas animales incluyen, si bien no se limitan a las mismas, sebo, manteca de cerdo, grasa amarilla, grasa marrón, grasa de pescado, grasa de ave.

La corriente de gas puede proceder del hidrotratamiento de una materia prima que contiene cierta cantidad de una materia prima renovable tal como se ha descrito anteriormente tal como, por ejemplo, una materia prima de glicéridos. La materia prima puede contener, de forma alternativa o adicional, glicerol, preferentemente glicerol renovable, que es glicerol obtenido de una fuente renovable. El glicerol renovable es un subproducto de la producción de ésteres de ácidos grasos tales como, por ejemplo, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE) o un producto de la disociación de grasas. El hidrotratamiento incluye la hidrodeshidrogenación, que se describe a continuación en el apartado Eliminación de oxígeno de una materia prima renovable.

El hidrotratamiento, por ejemplo el hidrotratamiento de una materia prima de glicéridos para dar combustibles renovables, implica varias reacciones en las que el hidrógeno molecular reacciona con otros componentes, o los componentes sufren conversiones moleculares en presencia de hidrógeno molecular y un catalizador sólido. Las reacciones incluyen, si bien no se limitan a las mismas, hidrogenación, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidronitrificación, hidrodeshidrometalización, hidrocrackeo e isomerización.

Es preferente que las condiciones del hidrotratamiento se seleccionen de modo que este proporcione hidrocarburos saturados.

Eliminación de oxígeno de una materia prima renovable

La preparación de combustibles renovables implica a menudo reacciones que eliminan oxígeno de la materia prima renovable y existen una serie de estrategias para llevar a cabo esto. En particular, es la hidrodesoxigenación (HDO), que incluye tres reacciones:

- 1) hidrogenación de enlaces oxígeno en la que se elimina el oxígeno en forma de H_2O ,
- 2) hidrod Descarboxilación en la que el oxígeno se elimina en forma de CO_2 , y
- 3) hidrod Descarboxilación en la que el oxígeno se elimina en forma de CO . Sin embargo, no todos los combustibles renovables implican la eliminación de oxígeno de la materia prima renovable. Por ejemplo, la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) implica la transesterificación de materias primas de glicéridos, por ejemplo, y como tal no elimina el oxígeno (es decir, reduce el contenido de oxígeno en el combustible). El glicerol es un subproducto de la producción de los FAME que representa aproximadamente un 10 % en peso de la producción de los FAME.

El experto en la técnica conoce muchas condiciones para la hidrodesoxigenación. Por ejemplo, la hidrodesoxigenación de un componente de materia prima renovable se puede realizar sobre un catalizador de sulfuro metálico. El metal puede ser uno o más metales del Grupo VI, tales como Mo o W, o uno o más metales no nobles del Grupo VIII, tales como Co o Ni. El catalizador puede estar soportado sobre cualquier soporte conveniente, tal como alúmina, sílice, zirconia, titania, carbono amorfo, tamices moleculares o combinaciones de los mismos. Por lo general, el metal se impregna o depositará sobre el soporte en forma de óxidos metálicos. A continuación, estos se convertirán normalmente en sus sulfuros. Ejemplos de catalizadores habituales para la hidrodesoxigenación son catalizadores que contienen molibdeno, de NiMo o CoMo, o catalizadores de NiW; soportados sobre alúmina o sílice, aunque se conocen en la técnica muchos otros catalizadores de hidrodesoxigenación y se han descrito junto con catalizadores de NiMo y/o CoMo o en comparación con los mismos. La hidrodesoxigenación se realiza normalmente bajo una presión de hidrógeno de 1-20 MPa (10-200 barg), a temperaturas de 200 a 400 °C y velocidades espaciales horarias del líquido de 0,2 h⁻¹ a 10 h⁻¹. Durante la etapa de hidrodesoxigenación, el estado sulfurado del catalizador se mantiene normalmente mediante la adición de azufre a la fase gaseosa o usando una materia prima que tiene un aceite mineral que contiene azufre mezclado con la materia prima renovable. El contenido de azufre puede ser, por ejemplo, de 50 ppmp (partes por millón en peso) a 20 000 ppmp y puede estar normalmente en el intervalo de 100 ppmp a 1000 ppmp.

Las condiciones eficaces para la hidrodesoxigenación pueden reducir el contenido de oxígeno de la materia prima a menos de un 1 % en peso, tal como a menos de un 0,5 % en peso o a menos de un 0,2 % en peso. En algunos casos, las condiciones se pueden seleccionar para producir una hidrodesoxigenación parcial correspondiente a una desoxigenación de al menos un 40 % en peso, al menos un 50 % en peso o al menos un 75 % en peso.

El producto hidrodesoxigenado se puede separar en una corriente de gas y una corriente de líquido. La corriente de gas comprende hidrógeno que no se ha usado, así como propano. Cuando la materia prima renovable contiene triglicéridos, el propano se obtiene principalmente de la hidrogenación del resto de glicerol y, en menor grado, del craqueo de los ácidos grasos.

En varias realizaciones, la corriente de gas puede comprender además al menos un gas adicional seleccionado entre el grupo que consiste en: H_2O , CO_2 , CO , H_2S , NH_3 e hidrocarburos ligeros. A menudo hay presentes óxidos de carbono (CO y CO_2) en corrientes de gas procedentes del procesamiento de materias primas renovables.

La corriente de gas

Después haber realizado la hidrodesoxigenación en condiciones eficaces, tal como se ha descrito previamente, el propano estará presente normalmente como uno de varios componentes en fase gaseosa. El producto hidrodesoxigenado se puede separar en una corriente de gas y una corriente de líquido. Además del hidrógeno que no se ha usado y del propano generado, la corriente de gas también puede incluir, si bien no se limita a los mismos, otros productos de la reacción de hidrodesoxigenación, tal como H_2S , así como H_2O , CO_2 y CO de las reacciones de hidrogenación, descarboxilación y descarboxilación, si bien las cantidades no representarán necesariamente la extensión de estos tipos de reacción debido a la reacción de desplazamiento de gas de agua en la que el CO y el H_2O están en equilibrio con el CO_2 y el H_2 . Asimismo puede haber hidrocarburos ligeros, por ejemplo como resultado del craqueo, además del propano.

Los hidrocarburos ligeros incluyen hidrocarburos ligeros gaseosos, es decir, hidrocarburos que están en fase gaseosa a la presión y a la temperatura de la corriente de gas que se va a tratar de acuerdo con la presente invención. Los hidrocarburos ligeros pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos que tienen menos de siete átomos de carbono, es decir, hidrocarburos C_1 - C_6 que incluyen, si bien no se limitan a los mismos: metano, etano, propano, butano, 2-metilpropano, pentano, isopentano, neopentano, hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,3-

dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano. Los hidrocarburos ligeros se pueden distinguir, además, en hidrocarburos ligeros que tienen un número de átomos de carbono de 4 o menos e hidrocarburos ligeros que tienen un número de átomos de carbono de 5 o más, por ejemplo, hidrocarburos ligeros que tienen un número de átomos de carbono de 5-10 o 5-8. Además de los hidrocarburos ligeros, también podría haber hidrocarburos que tienen siete o más átomos de carbono, por ejemplo, hidrocarburos C₇-C₁₀, aunque estos solo estarían presentes normalmente en unas pocas decenas de ppm.

El hidrógeno suele estar presente en la corriente de gas como componente principal. La corriente de gas puede contener al menos un 70 % en moles de hidrógeno, tal como al menos un 75 % en moles de hidrógeno, o al menos un 80 % en moles de hidrógeno. El contenido de hidrógeno puede ser inferior a un 95 % en moles, tal como inferior a un 90 % en moles.

El propano también está presente en la corriente de gas y su cantidad depende fundamentalmente del contenido de triglicéridos en la materia prima y, en menor grado, del craqueo. La corriente de gas puede contener al menos un 1 % en moles de propano, tal como al menos un 3 % en moles de propano. La corriente de gas puede contener también un 25 % en moles o menos de propano, tal como un 20 % en moles o menos, o un 15 % en moles o menos. Cuando la corriente de gas procede de una materia prima renovable, el contenido de la corriente de gas es a menudo de un 25 % en moles o menos.

En varias realizaciones, la temperatura de la corriente de gas está entre 5 °C y 95 °C y la presión está entre 2 MPa (20 barg) y 6 MPa (60 barg).

Tratamiento previo de la corriente de gas

Dependiendo de la composición de la corriente de gas, esta se puede someter a una o más etapas de tratamiento previo antes de pasar a través del lado de alimentación de la membrana. En particular, si la corriente de gas es ácida, lo que significa que contiene H₂S, CO₂ o ambos, H₂S y CO₂, se puede endulzar para eliminar el exceso de H₂S y CO₂. El gas ácido puede ser perjudicial para el material de la membrana, en particular la presencia de H₂S. La corriente de gas se considera ácida si contiene 5 ppmp o más de H₂S, tal como 25 ppmp o más, 50 ppmp o más, 75 ppmp o más, 100 ppmp o más. El endulzado del gas debe reducir preferentemente el contenido de H₂S a 1 ppmp o menos, tal como a 0,5 ppmp o menos, o a 0,1 ppmp o menos.

La corriente de gas se considera ácida si contiene 3000 ppmp o más de CO₂, tal como 4000 ppmp o más, 5000 ppmp o más, 7500 ppmp o más. El endulzado del gas debe reducir preferentemente el contenido de CO₂ a 3000 ppmp o menos, tal como a 2000 ppmp o menos, o 1000 ppmp o menos, o 500 ppmp o menos, o 100 ppmp o menos, o 10 ppmp o menos, tal como a 1 ppmp o menos, y el contenido de H₂S a 50 ppmp o menos, 10 ppmp o menos, 5 ppmp o menos o tal como a 1 ppmp o menos.

El gas se puede endulzar utilizando un dispositivo de lavado con aminas u otros procesos unitarios usados en refinerías, por ejemplo, en condiciones que reducen o eliminan tanto el H₂S como el CO₂.

De acuerdo con esto, cuando la corriente de gas es ácida y comprende además al menos CO₂ y/o H₂S, la corriente de gas se puede someter a una etapa de endulzado, tal como a una etapa de lavado con aminas, con el fin de eliminar al menos una parte de los componentes gaseosos CO₂ y/o H₂S antes de proporcionarla a la membrana. La etapa de lavado con aminas endulza la corriente de gas ácido.

Separación de propano e hidrógeno de la corriente de gas

Para recuperar el propano de la corriente de gas, el producto hidrodesoxigenado se separa primero en una corriente de gas y una corriente de líquido. La corriente de líquido normalmente contendrá hidrocarburos en el intervalo de puntos de ebullición del diésel cuando se produce biodiésel. El propano y el hidrógeno de la corriente de gas que comprende hidrógeno y propano se pueden separar después de la corriente de gas restante.

En el método para tratar la corriente de gas, el tratamiento de la corriente de gas, en diversas realizaciones, será separar el propano del hidrógeno, tal como separar tanto el propano como el hidrógeno de la corriente de gas restante.

Etapas a)

El método implica una etapa de provisión de una membrana. La membrana tiene un lado de alimentación y un lado de permeado. La membrana funciona siendo selectiva al hidrógeno con respecto al propano, en el sentido de que permea de forma preferente el hidrógeno y rechaza el propano. Cuando están presentes el uno o más de los gases adicionales seleccionados entre el grupo que consiste en CO e hidrocarburos ligeros, estos son rechazados también junto con el propano, mientras que el H₂O, el CO₂, el H₂S y el NH₃ serían rechazados o solo parcialmente rechazados dependiendo del tipo de membrana y de las condiciones, por ejemplo, la temperatura y la presión.

Etapla b)

En su aspecto más básico, la separación por membrana implica hacer pasar la corriente de gas que contiene estos componentes a través del lado de alimentación de la membrana que es selectiva al hidrógeno. Una presión más elevada en el lado de alimentación que en el lado de permeado proporciona una fuerza impulsora para la permeación transmembrana. Por ejemplo, la presión en el lado de alimentación puede incluir una presión de 1 MPa (10 barg) o superior, tal como de 2 MPa (20 barg) o superior, o 3 MPa (30 barg) o superior, o 4 MPa (40 barg) o superior, o 5 MPa (50 barg) o superior, y la presión del lado de permeado puede incluir una presión que es al menos 0,1 MPa (1 bar) menor que la del lado de alimentación, tal como 0,5 MPa (5 bar) o inferior, o 1 MPa (10 bar) o inferior, o 2 MPa (20 bar) o inferior, o 3 MPa (30 bar) o inferior. La membrana puede estar hecha de materiales poliméricos, cerámicos o metálicos bien conocidos en la técnica de la ciencia de las membranas, tales como acetato de celulosa, polisulfona, poliimida, poliamida, zeolita o paladio, y puede estar en forma de membrana enrollada en espiral, membrana de fibra hueca, tubo o placa.

15 Etapla c)

Después de la separación por membrana, del lado de alimentación se puede retirar una corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente de gas.

20 La corriente de retenido puede contener menos de un 65 % en moles de hidrógeno, tal como menos de un 55 % en moles, menos de un 40 % en moles, o menos de un 25 % en moles. La corriente de retenido también puede contener más de un 5 % en moles de hidrógeno, tal como más de un 10 % en moles de hidrógeno. La membrana se hace funcionar normalmente de manera que quede algo de hidrógeno en la corriente de retenido ya que esto dará como resultado una mayor pureza de hidrógeno en la corriente de permeado.

25 La corriente de retenido también puede contener más de un 15 % en moles de propano, por ejemplo, más de un 25 % en moles de propano, más de un 30 % en moles de propano. La corriente de retenido también puede contener menos de un 75 % en moles de propano, tal como menos de un 65 % en moles de propano, o menos de un 55 % en moles de propano.

30 Etapla d)

Después de la separación por membrana, del lado de permeado se puede retirar una corriente de permeado enriquecida en hidrógeno y empobrecida en propano en comparación con la corriente de gas.

35 En diversas realizaciones, el punto de corte de la membrana, definido como la fracción de la corriente de gas que permea la membrana, puede corresponder a al menos un 10 %, tal como al menos un 15 %, o al menos un 20 %, al menos un 25 %, al menos un 30 %, al menos un 40 %, al menos un 50 % o al menos un 75 %. El punto de corte también puede corresponder a un 95 % o menos, tal como a un 80 % o menos, un 70 % o menos, un 50 % o menos. 40 Cuanto mayor es el punto de corte, menos puro será el hidrógeno en el permeado. La corriente de permeado se puede usar como gas reciclado de hidrógeno.

Tratamiento previo de la corriente de retenido

45 La corriente de retenido comprenderá en diversas realizaciones otras especies gaseosas además del propano y el hidrógeno que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, H₂O, CO₂, H₂S, CO y otros hidrocarburos ligeros gaseosos además del propano. Si el gas es dulce, las otras especies de gas incluirán, si bien no se limitan a los mismos, H₂O, CO y otros hidrocarburos ligeros gaseosos además del propano.

50 La corriente de retenido se puede someter a una o más etapas de tratamiento complementario para eliminar al menos una parte de las otras especies gaseosas descritas anteriormente, antes de someterla a la destilación a presión elevada.

55 La una o más etapas de tratamiento complementario incluyen, si bien no se limitan a las mismas: eliminación del agua secando el gas mediante adsorción del vapor de agua sobre una superficie, por ejemplo, o mediante absorción sobre un agente deshidratante tal como un glicol o un desecante sólido, por ejemplo. La separación a baja temperatura también se puede emplear para eliminar el agua o parte de ella, así como algunos hidrocarburos ligeros, a temperaturas inferiores a 50 °C, tal como 40 °C o menos, 30 °C o menos y a temperaturas superiores a 5 °C.

60 Etapla e)

La corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente de gas se puede someter a un fraccionamiento mediante destilación a presión elevada por encima de 2 MPa (20 barg) para separar el hidrógeno del propano. En diversas realizaciones, la corriente de retenido que se somete al fraccionamiento estará empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente de gas

y, adicionalmente, estará empobrecida en NH_3 , H_2O , CO_2 y H_2S e hidrocarburos ligeros o carecerá esencialmente de los mismos. Además, en varias realizaciones la corriente de retenido que está empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente de gas comprenderá adicionalmente otras especies gaseosas que incluyen, si bien no se limitan a las mismas, CO y CO_2 y otros hidrocarburos ligeros gaseosos además del propano.

La destilación a presión elevada se lleva a cabo en una columna de destilación a presión, en la que hay un gradiente de temperatura vertical. En varias realizaciones, la destilación a presión elevada se podría considerar una separación criogénica en cuanto que la destilación a presión elevada se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a -100°C , tal como superiores a -85°C , superiores a -70°C , tal como superiores a 0°C . En varias realizaciones, el intervalo de temperaturas para la columna de destilación es de 130°C a -70°C . En varias realizaciones, el fondo de la columna de destilación a presión tiene una temperatura de 80°C a 130°C (medida en la válvula a través de la cual se retira el producto del fondo de la columna). La destilación a presión elevada se lleva a cabo para asegurar un número suficiente de platos teóricos de modo que el hidrógeno se pueda separar del propano. En diversas realizaciones en las que también están presentes otras especies gaseosas que incluyen, si bien no se limitan a las mismas, CO y CO_2 y otros hidrocarburos ligeros gaseosos además del propano, es ventajoso proporcionar condiciones que garanticen un número suficiente de platos teóricos para separar el propano del resto de especies gaseosas.

En varias realizaciones, la destilación a presión elevada se lleva a cabo a presiones por encima de 2 MPa (20 barg), tal como a una presión entre 2,5 MPa (25 barg) y 4 MPa (40 barg). La destilación a presión elevada se puede llevar a cabo a una temperatura entre -70°C y 130°C a tales presiones. Por ejemplo, entre 0°C y 130°C .

El propano obtenido de la destilación a presión elevada se puede formular en un producto que contiene propano. El producto que contiene propano puede comprender un agente odorizante tal como, por ejemplo, comprende un agente odorizante seleccionado entre uno o más de los siguientes: *tert*-butiltiol, tetrahidrotiofeno y etanotiol. Este producto se puede transportar después al consumidor que podría consumir el producto, por ejemplo, para calefacción, como combustible para un vehículo o para cocinar. En algunas realizaciones de la presente invención, el propano obtenido en la destilación a presión elevada, con o sin formulación adicional, tendrá un mínimo de un 95 % de propano y un máximo de un 5 % de propileno, siendo el resto hidrocarburos ligeros tales como isobutano, butano, etano o metano. Por ejemplo, el propano obtenido, con o sin formulación adicional, puede cumplir una o más de las especificaciones para el propano EN 589, DIN 51622, BS 4250 o HD-5. En algunas realizaciones, el propano obtenido en la destilación a presión elevada no contiene propileno ya que procede de una fuente que no contiene propileno para empezar, por ejemplo, si las condiciones para el hidrotratamiento han sido lo suficientemente severas como para asegurar que todas las olefinas existentes se han hidrogenado y que no se han formado olefinas.

El hidrógeno obtenido en la destilación a presión elevada se puede combinar con la corriente de permeado y se puede reciclar al menos parcialmente. De manera alternativa, parte del hidrógeno obtenido en la destilación a presión elevada se puede combinar con la corriente de permeado.

Membrana

La membrana es selectiva al hidrógeno en el sentido de que permea selectivamente el hidrógeno. Se conocen en la técnica diversas membranas permeables al hidrógeno y algunas de las membranas se basan en materiales poliméricos, cerámicos o metálicos bien conocidos en la técnica de la ciencia de las membranas, tales como polisulfona, poliimida, poliamida, acetato de celulosa, zeolita o paladio. La membrana puede tener muchas formas y tamaños diferentes tal como, por ejemplo, puede estar en forma de membrana enrollada en espiral, membrana de fibra hueca, membrana de tubo o membrana de placa. La selectividad real por el hidrógeno con respecto al propano depende del material del que está hecha la membrana, así como de las condiciones del procedimiento, incluidas la temperatura y la presión en el lado de alimentación y en el lado de permeado, respectivamente.

En varias realizaciones, el material de la membrana y las condiciones de la separación por membrana se seleccionan de modo que la membrana selectiva al hidrógeno con respecto al propano exhibe una selectividad por el hidrógeno con respecto al propano de al menos 5, tal como de al menos 10, al menos 20, al menos 30, al menos 50 o al menos 60, medida como tasa de permeabilidad del componente puro.

En algunas realizaciones, se proporciona una membrana que tiene un lado de alimentación y un lado de permeado, siendo la membrana selectiva al hidrógeno con respecto al propano. Una corriente de gas comprende entre un 75 % y un 90 % en moles de hidrógeno y entre un 5 % y un 10 % en moles de propano se hace pasar a través del lado de alimentación de la membrana, lo que da como resultado una corriente de retenido gaseoso y una corriente de permeado gaseoso. La corriente de retenido gaseoso está empobrecida en hidrógeno (entre un 40 % y un 60 % en moles) y enriquecida en propano (entre un 30 % y un 50 % en moles). La corriente de permeado gaseoso está enriquecida en hidrógeno (más de un 96 % en moles) y empobrecida en propano (menos de un 0,5 % en moles).

Sometiendo después la corriente de retenido a destilación a presión elevada para separar adicionalmente el hidrógeno mediante presión, se obtiene una recuperación combinada de hidrógeno de más del 85 % en moles.

Ejemplos de configuraciones de procesamiento

De acuerdo con la descripción anterior, se proporciona también un método para tratar una corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento generada por una hidrodesoxigenación y, opcionalmente, un hidrotratamiento adicional de una materia prima de triglicéridos que comprende hidrógeno y propano al igual que al menos un contaminante seleccionado entre el grupo que consiste en: H_2O , CO_2 , CO , H_2S , NH_3 e hidrocarburos ligeros, mediante destilación a presión elevada con lo que se separa el hidrógeno del propano, comprendiendo el método las etapas de:

- a) proporcionar una unidad de destilación a presión elevada;
- b) colocar, aguas arriba de la unidad de destilación a presión elevada, una unidad de separación por membrana selectivamente permeable al hidrógeno, estando la unidad de separación por membrana conectada a la unidad de destilación a presión elevada de modo que puede pasar una corriente de retenido de la unidad de separación por membrana a la unidad de destilación a presión elevada;
- c) usar la unidad de separación por membrana para crear una corriente de permeado enriquecida en hidrógeno y empobrecida en propano en comparación con la corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento, que evita la unidad de destilación a presión elevada, y la corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento;
- d) usar la unidad de destilación a presión elevada para crear una corriente rica en propano de la que se ha eliminado esencialmente el hidrógeno y una corriente rica en hidrógeno;
- e) combinar la corriente de permeado con la corriente rica en hidrógeno, y en el que la presión elevada está por encima de 2 MPa (20 barg).

La figura 1 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración de procesamiento adecuada para separar propano de hidrógeno, y adecuada para producir propano. Una "corriente de gas ácido rico en propano e hidrógeno ácido previamente tratada" se somete a un "lavado con aminas", lo que elimina el H_2S y el CO_2 del gas. El "gas dulce" se hace pasar a través de una membrana y se somete a "una separación por membrana" que produce un "gas permeado de hidrógeno" y un "gas rico en propano". El "gas rico en propano" se seca para eliminar el agua antes de llevar el "gas rico en propano" a la etapa de "destilación a presión elevada" en la que el "producto de propano" se separa del "gas rico en hidrógeno con hidrocarburos ligeros y óxido de carbono" y de los "hidrocarburos C_5+ ".

Cuando se describen las realizaciones de la presente invención, no se describen explícitamente las combinaciones y las permutaciones de todas las posibles realizaciones. No obstante, el mero hecho de que determinadas mediciones se enumeren en reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes o se describan en realizaciones distintas no indica que no se pueda usar ventajosamente una combinación de estas mediciones. La presente invención contempla todas las posibles combinaciones y permutaciones de las realizaciones descritas. Los inventores pretenden que los términos "que comprende", "comprenden" y "comprende" en el presente documento se puedan sustituir opcionalmente por los términos "que consiste en", "consisten en" y "consiste en", respectivamente, en todos los casos.

REIVINDICACIONES

1. Método para tratar una corriente de gas que comprende hidrógeno y propano, en la que el hidrógeno está presente como componente principal, comprendiendo el método las etapas de:
 - a) proporcionar una membrana que tiene un lado de alimentación y un lado de permeado, siendo la membrana selectiva al hidrógeno con respecto al propano;
 - b) hacer pasar la corriente de gas a través del lado de alimentación de la membrana;
 - c) retirar del lado de alimentación una corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente de gas;
 - d) retirar del lado de permeado una corriente de permeado enriquecida en hidrógeno y empobrecida en propano en comparación con la corriente de gas;
 - e) someter la corriente de retenido a una destilación a presión elevada por encima de 2 MPa (20 barg) para separar el hidrógeno del propano, y en donde el hidrógeno obtenido en la destilación a presión elevada se combina con la corriente de permeado y se recicla al menos parcialmente.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la membrana que es selectiva al hidrógeno con respecto al propano exhibe una selectividad por el hidrógeno con respecto al propano de al menos 5.
3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la corriente de gas comprende además al menos un gas adicional seleccionado entre el grupo que consiste en: H₂O, CO₂, CO, H₂S, NH₃ e hidrocarburos ligeros.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la corriente de retenido se somete a una o más etapas de tratamiento complementario para eliminar al menos una parte del al menos un gas adicional antes de someterla a la destilación a presión elevada.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la corriente de gas comprende además al menos CO₂ y H₂S y en el que la corriente de gas se somete a una etapa de lavado con aminas para eliminar al menos una parte de los componentes gaseosos CO₂ y H₂S antes de proporcionarla a la membrana.
6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la corriente de gas procede de una materia prima renovable.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la corriente de gas procede de la hidrodesoxigenación de una materia prima de glicéridos y/o una materia prima que contiene glicerol.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la destilación a presión elevada se lleva a cabo a presiones de entre 2,5 MPa (25 barg) y 4 MPa (40 barg).
9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la destilación a presión elevada se lleva a cabo a temperaturas superiores a -70 °C, tales como superiores a 0 °C.
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la corriente de gas contiene al menos un 75 % en moles de hidrógeno.
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la corriente de gas contiene al menos un 3 % en moles de propano.
12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la corriente de retenido contiene al menos un 65 % en moles de hidrógeno.
13. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la corriente de retenido contiene más de un 15 % en moles de propano, preferentemente más de un 25 % en moles de propano.
14. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el propano obtenido de la destilación a presión elevada se formula en un producto que contiene propano, tal como un producto que contiene propano que comprende un agente odorizante
15. Método para tratar una corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento generada por una hidrodesoxigenación y, opcionalmente, un hidrotratamiento adicional de una materia prima de glicéridos que comprende hidrógeno y propano al igual que al menos un contaminante seleccionado entre el grupo que consiste en: H₂O, CO₂, CO, H₂S, NH₃ e hidrocarburos ligeros, mediante destilación a presión elevada con lo que se separa el hidrógeno del propano, comprendiendo el método las etapas de:
 - a) proporcionar una unidad de destilación a presión elevada;
 - b) situar, aguas arriba de la unidad de destilación a presión elevada, una unidad de separación por membrana

selectivamente permeable al hidrógeno, estando la unidad de separación por membrana conectada a la unidad de destilación a presión elevada de modo que puede pasar una corriente de retenido de la unidad de separación por membrana a la unidad de destilación a presión elevada;

- 5 c) usar la unidad de separación por membrana para crear una corriente de permeado enriquecida en hidrógeno y empobrecida en propano en comparación con la corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento, que evita la unidad de destilación a presión elevada, y la corriente de retenido empobrecida en hidrógeno y enriquecida en propano en comparación con la corriente del gas de salida de un reactor de hidrotratamiento;
- d) usar la unidad de destilación a presión elevada para crear una corriente rica en propano de la que se ha eliminado esencialmente el hidrógeno y una corriente rica en hidrógeno; y
- 10 e) combinar la corriente de permeado con la corriente rica en hidrógeno, y en el que la presión elevada está por encima de 2 MPa (20 barg).

Figura 1

