

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 556**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2010 E 10290563 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2316908**

54 Título: **Procedimiento de hidrotratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables con calentamiento indirecto**

30 Prioridad:

27.10.2009 FR 0905161

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

07.03.2013

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**WEISS, WILFRIED;
BOURNAY, LAURENT y
CHAPUS, THIERRY**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 397 556 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrot ratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables con calentamiento indirecto

5 **Campo de la invención**

10 El contexto internacional de los años 2005-2010 viene marcado en primer lugar por el rápido crecimiento en la necesidad de carburantes, en particular de bases de gasóleo, en la comunidad europea, y luego por la importancia de las problemáticas ligadas al recalentamiento del planeta y a la emisión de gases con efecto invernadero. De ello resulta una voluntad de reducir la dependencia energética frente a las materias primas de origen fósil y de reducir las emisiones de CO₂. En este contexto, la investigación de nuevas cargas procedentes de fuentes renovables y que puedan ser fácilmente integradas en el esquema tradicional del refinado y de la producción de carburantes constituye una apuesta de creciente importancia.

15 En este sentido, la integración en el proceso de refinado de nuevos productos de origen vegetal, procedentes de la conversión de la biomasa lignocelulósica o procedentes de la producción de aceites vegetales o de grasas animales, ha conocido estos últimos años una muy intensa renovación de interés debido al aumento del coste de las materias fósiles. Del mismo modo, los biocarburantes tradicionales (etanol o ésteres metílicos de aceites vegetales principalmente) han adquirido un estatus real de complemento a las bases del petróleo en los pools de carburantes.

20 La fuerte demanda de carburantes de gasóleo y queroseno, unida a la importancia de las preocupaciones ligadas al medio ambiente, refuerza el interés de utilizar cargas procedentes de fuentes renovables. Entre estas cargas, se pueden citar, por ejemplo, los aceites vegetales (alimentarios o no) o procedentes de algas, las grasas animales o los aceites de frituras utilizados, brutos o que han sufrido un tratamiento previo, así como las mezclas de tales cargas.

25 Estas cargas contienen esencialmente estructuras químicas de tipo triglicérido, que el experto en la técnica conoce igualmente bajo la denominación triéster de ácidos grasos, así como ácidos grasos libres, y las cadenas hidrocarbonadas que constituyen estas moléculas son esencialmente lineales y poseen un número de insaturaciones por cadena generalmente comprendido entre 0 y 3, pero que puede ser más elevado, especialmente para los aceites procedentes de algas. Los aceites vegetales y otras cargas de origen renovable llevan igualmente diferentes impurezas, y especialmente compuestos que contienen heteroátomos, tales como el nitrógeno, y elementos tales como Na, Ca, P y Mg.

35 La muy elevada masa molecular (superior a 600 g/mol) de los triglicéridos y la elevada viscosidad de las cargas consideradas hacen que su utilización directa o en mezcla en los gasóleos plantee dificultades para los motores modernos de tipo HDI (compatibilidad con las bombas de inyección a muy alta presión, problemas de engrasamiento de los inyectores, combustión no controlada, rendimientos bajos, emisiones de incombustibles tóxicos). Sin embargo, las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los triglicéridos son esencialmente lineales y su longitud (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en los gasóleos. Es, por lo tanto, necesario transformar estas cargas para obtener una base de gasóleo de buena calidad y/o una fracción de queroseno que responda a las especificaciones en vigor, tras mezcla o adición de aditivos conocidos por el experto en la técnica. Para el diésel, el carburante final debe responder a la norma EN590, y, para el queroseno, debe responder a las especificaciones descritas en IATA (International Air Transport Association) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications, tales como la norma ASTM D1655.

El hidrot ratamiento de aceites vegetales utiliza reacciones complejas que resultan favorecidas por un sistema catalítico hidrogenante. Estas reacciones comprenden especialmente:

- 50 - la hidrogenación de las insaturaciones,
 - la desoxigenación según dos rutas de reacción:
- la hidrod esoxigenación: eliminación del oxígeno por consumo de hidrógeno y que conduce a la formación de agua,
 - 55 - la descarboxilación/descarbonilación: eliminación del oxígeno por formación de monóxido y dióxido de carbono: CO y CO₂,
 - la hidrod esnitrogenación: eliminación del nitrógeno por formación de NH₃.

60 La hidrogenación de las insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono) es fuertemente exotérmica y el aumento de temperatura resultante del desprendimiento de calor de las reacciones de saturación de los dobles enlaces permite alcanzar los niveles térmicos en los que las velocidades de las reacciones de desoxigenación/descarbonilación comienzan a ser significativas. La hidrod esoxigenación y la

- descarboxilación/descarbonilación son igualmente reacciones exotérmicas. La hidrogenación es una reacción más difícil, que necesita condiciones de temperatura más estrictas que la hidrogenación y la descarboxilación/descarbonilación. Ahora bien, la hidrogenación es generalmente necesaria, ya que los compuestos nitrogenados son generalmente venenos de los catalizadores de hidroisomerización generalmente utilizados en un punto posterior de un procedimiento de hidrotratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables. Así, debido a la naturaleza fuertemente exotérmica del conjunto de las reacciones realizadas, un control de la temperatura del medio de reacción se revela como muy importante, ya que un nivel muy elevado de las temperaturas favorece:
- la autoconservación, incluso la aceleración, de las reacciones por efecto de la aceleración térmica de las cinéticas;
 - reacciones secundarias no deseables, tales como, por ejemplo, la polimerización, la coquización de los catalizadores o también reacciones de craqueo.
- La solicitud de patente US2009/0253948 describe un procedimiento de producción de productos hidrocarbonados a partir de un aceite de pirolisis que comprende una etapa de desoxigenación parcial en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como un catalizador a base de níquel o de níquel y de molibdeno disperso sobre un soporte que presenta una superficie elevada o un catalizador de hidrogenación que tiene uno o más metales nobles disperso sobre un soporte que presenta una superficie elevada. La etapa de desoxigenación parcial va seguida de una etapa de separación del agua, de los gases y de un efluente hidrocarbonado, que se envía a una segunda etapa de desoxigenación total en presencia de un catalizador de hidrocraqueo a base de níquel o de níquel y de molibdeno disperso sobre un soporte que presenta una superficie elevada o un catalizador compuesto a base de zeolita y de silicoalúmina amorfa; la solicitud de patente describe la posibilidad de reciclar el producto hidrocarbonado procedente del procedimiento, pero no describe que se precaliente el efluente líquido hidrotratado procedente del procedimiento antes de introducirlo en la segunda zona catalítica, pero dicha solicitud no describe tampoco la utilización de un catalizador soportado o másico que tenga una fase activa constituida por un elemento sulfurado del grupo VIB, siendo el elemento del grupo VIB el molibdeno, en la o las zonas catalíticas que siguen a la primera.
- La solicitud de patente US2009/0082603 describe un procedimiento de producción de parafinas a partir de una fuente renovable que comprende una etapa de hidrogenación y de desoxigenación y etapas de separaciones ulteriores. Sin embargo, dicha solicitud de patente no describe que se precaliente el efluente líquido hidrotratado procedente de procedimiento antes de introducirlo en la segunda zona catalítica.
- La solicitud de patente EP 1.741.768 describe un procedimiento que comprende una etapa de hidrotratamiento de un aceite vegetal que contiene más de un 5% en peso de ácidos grasos libres en la que se recicla el producto hidrotratado, como agente de dilución de la carga fresca, para controlar la exotermia de las reacciones y operar a temperatura reducida. La etapa de hidrotratamiento opera a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y a un índice de reciclaje líquido comprendido entre 5 y 30 con el fin de limitar la formación de polímeros que provocan atascos en la sección de precalentamiento y que disminuyen la actividad y la vida útil del catalizador. Esta solución conlleva un sobrecoste de los equipamientos y de los materiales consumidos debido al excedente de capacidad hidráulica inducida por el elevado índice de reciclaje líquido. La etapa de hidrotratamiento va seguida luego de una etapa de hidroisomerización con el fin de mejorar las propiedades en frío de las parafinas lineales obtenidas. La etapa de hidrotratamiento en la que la carga se desoxigena y desulfura simultáneamente es ventajosamente llevada a cabo en un reactor que tiene al menos un lecho catalítico, y se recicla el producto hidrotratado y se mezcla con la carga fresca, a la vez, en un punto anterior al primer lecho catalítico y en forma de "quenck" líquido de enfriamiento, igualmente en mezcla con la carga fresca y un flujo de hidrógeno en un punto anterior a cada uno de los otros lechos catalíticos. Este principio permite operar a temperatura reducida en cabeza de cada uno de los otros lechos catalíticos que siguen al primero.
- La presente invención proporciona un perfeccionamiento de este principio al proponer un esquema de procedimiento de hidrotratamiento que permite, por la realización de un reciclado de líquido a la entrada de cada zona catalítica, un control preciso de las temperaturas y un mejor control de la exotermia y de las diferentes reacciones que tienen lugar en las diferentes zonas catalíticas.
- Uno de los objetivos de la presente invención es, pues, controlar el avance y la exotermia de las reacciones en las diferentes zonas de reacción utilizadas, asegurando al mismo tiempo el aporte de calor necesario para el arranque y para el control de las diferentes reacciones, y en particular de la hidrogenación, que necesita condiciones operativas de temperatura específicas.
- Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento destinado a convertir cargas procedentes de fuentes renovables en n-parafinas por hidrotratamiento bajo presión de hidrógeno, siendo luego hidroisomerizadas las n-parafinas así obtenidas en una unidad en un punto posterior dedicada, para obtener un buen compromiso entre las características de cetano y las propiedades en frío, con el fin de producir una base de

alta calidad incorporable al pool de gasóleo, así como una fracción de queroseno que responde a las especificaciones.

5 La presente invención se relaciona, pues, con un esquema de procedimiento de hidrotreatmento que permite simultáneamente un control preciso de las temperaturas de reacción utilizadas en las diferentes zonas catalíticas y el calentamiento del sistema de manera indirecta, mediante la realización de un reciclado de líquido a la entrada de cada zona catalítica, asegurando al mismo tiempo la hidrodensitrogenación de las cargas antes descritas.

10 Más concretamente, la invención se relaciona con un procedimiento de tratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables que comprende:

- una etapa a) de hidrotreatmento que incluye al menos dos zonas catalíticas, en la cual se introduce el flujo entrante que incluye dicha carga en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotreatado procedente de la etapa b) y un gas rico en hidrógeno en la primera zona catalítica a una temperatura comprendida entre 150 y 260°C, y en la cual se introduce luego el efluente procedente de la primera zona catalítica, en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotreatado procedente de la etapa b), y se precalienta en la o las zonas catalíticas siguientes a una temperatura comprendida entre 260 y 320°C;
- una etapa b) de separación del efluente procedente de la etapa a) de hidrotreatmento que permite la separación de un efluente gaseoso y de un efluente líquido hidrotreatado, del que se recicla al menos una parte en un punto anterior de cada zona catalítica de la etapa a).

Descripción de la invención

25 La presente invención se relaciona con un procedimiento de tratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables para la conversión en bases carburantes de gasóleo.

30 Las cargas procedentes de fuentes renovables utilizadas en la presente invención son ventajosamente seleccionadas entre los aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres. Los aceites vegetales pueden ventajosamente ser brutos o refinados, totalmente o en parte, y procedentes de los siguientes vegetales: colza, girasol, soja, palma, palmiste, oliva, nuez de coco o jatrofa, no siendo esta lista limitativa. Los aceites de algas o de pescado son igualmente pertinentes. Las grasas animales son ventajosamente seleccionadas entre el tocino o las grasas compuestas por residuos de la industria alimentaria o procedentes de las industrias de la restauración.

35 Estas cargas contienen esencialmente estructuras químicas de tipo triglicérido, que el experto en la técnica conoce igualmente bajo la denominación de triéster de ácidos grasos, así como ácidos grasos libres. Un triéster de ácido graso está así compuesto por tres cadenas de ácidos grasos. Estas cadenas de ácido graso en forma de triéster o en forma de ácidos grasos libres poseen cada una un número de insaturaciones por cadena, también llamado número de dobles enlaces carbono-carbono por cadena, generalmente comprendido entre 0 y 3, pero que puede ser más elevado, especialmente para los aceites procedentes de algas, que pueden presentar un número de insaturaciones por cadena de 5 a 6.

45 Las moléculas presentes en las cargas procedentes de fuentes renovables utilizadas en la presente invención presentan, pues, un número de insaturaciones, expresado por molécula de triglicérido, ventajosamente comprendido entre 0 y 18. En estas cargas, el índice de insaturación, expresado en número de insaturaciones por cadena grasa hidrocarbonada, está ventajosamente comprendido entre 0 y 6.

50 Las cargas procedentes de fuentes renovables llevan generalmente también diferentes impurezas, y especialmente heteroátomos tales como el nitrógeno. Los contenidos en nitrógeno en los aceites vegetales están generalmente comprendidos entre 1 ppm y 100 ppm en peso aproximadamente, según su naturaleza. Pueden alcanzar hasta el 1% en peso en cargas particulares.

55 La presencia de insaturaciones, es decir, de dobles enlaces carbono-carbono, en las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los ácidos grasos libres, como las que constituyen los triglicéridos, hace que dicha carga sea térmicamente inestable. Por otra parte, la hidrogenación de estas insaturaciones es fuertemente exotérmica.

60 El procedimiento de tratamiento utilizado según la invención debe ser a la vez particularmente flexible para poder tratar cargas muy diferentes en términos de insaturaciones, tales como los aceites de soja y de palma, por ejemplo, o también aceites de origen animal o procedentes de algas, tales como los definidos anteriormente, y para permitir cebar la reacción de hidrogenación de las insaturaciones a una temperatura lo más baja posible evitando un calentamiento en contacto con una pared, que provocaría puntos calientes de dicha carga, lo que induciría la formación de gomas y provocaría un engrasamiento y un aumento de la pérdida de carga del o de los lechos de catalizadores.

Etapa a)

- 5 Conforme al procedimiento según la invención, se introduce el flujo entrante, que incluye dicha carga en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) y un gas rico en hidrógeno, en la primera zona catalítica a una temperatura comprendida entre 150 y 260°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 180 y 230°C, preferiblemente comprendida entre 180 y 220°C, aún más preferiblemente comprendida entre 180 y 210°C y aún más preferiblemente a una temperatura igual a 200°C según la etapa a) de hidrotratamiento.
- 10 Antes de la mezcla con una parte del efluente líquido hidrotratado y eventualmente antes de la mezcla con un gas rico en hidrógeno, la carga llega a la temperatura ambiente o eventualmente a una temperatura más elevada, comprendida entre 50°C y 150°C, por una operación de precalentamiento con un intercambiador o un horno siempre que la temperatura de la pared sea lo suficientemente baja como para no formar gomas.
- 15 Al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) puede ser ventajosamente, o bien enfriada, o bien precalentada, si es necesario, o bien guardada a la misma temperatura que a la salida de la etapa b) de separación, antes de ser reciclado en un punto anterior a la primera zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento, según la temperatura y el caudal de carga y de hidrógeno, de manera que la temperatura del flujo entrante, que incluye dicha carga en mezcla con al menos una parte de dicho efluente líquido hidrotratado, y de un
- 20 gas rico en hidrógeno esté comprendida entre 180 y 230°C, preferiblemente comprendida entre 180 y 220°C y aún más preferiblemente comprendida entre 180 y 210°C, y aún más preferiblemente a una temperatura igual a 200°C.
- 25 En caso de precalentar al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) de separación antes de reciclarlo en un punto anterior a la primera zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento, dicho efluente pasa eventualmente a al menos un intercambiador y/o al menos un horno antes de ser reciclado en un punto anterior a la primera zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento, para ajustar la temperatura de dicho efluente líquido hidrotratado y reciclado.
- 30 En caso de enfriar al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) de separación antes de reciclarlo en un punto anterior a la primera zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento, dicho efluente pasa eventualmente a al menos un intercambiador y/o al menos un aerorrefrigerador antes de reciclarlo en un punto anterior a la primera zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento, para ajustar la temperatura de dicho efluente líquido hidrotratado y reciclado.
- 35 La realización del reciclado en un punto anterior a la primera zona catalítica de al menos una parte del efluente líquido hidrotratado y separado procedente de la etapa b) que puede ser, o bien enfriado, o bien precalentado, si es necesario, o bien guardado a la misma temperatura que a la salida de la etapa b) de separación, permite, pues, ajustar la temperatura del flujo que entra en dicha primera zona catalítica, según la necesidad. Así, la elevación de temperatura de la carga es provocada por mezcla con un líquido más caliente, y no por contacto con una pared
- 40 calentada. Ello permite, en caso de precalentar el efluente líquido hidrotratado, limitar localmente las temperaturas elevadas. En efecto, durante un calentamiento en un intercambiador de calor o en un horno, para alcanzar una temperatura de consigna T dada, la temperatura del lado caliente debe imperativamente ser superior a T con el fin de realizar la transferencia de calor de forma económica. Es bien sabido por el experto en la técnica que el flujo de calor a través de una pared depende en primer lugar de la diferencia de temperatura entre las dos partes de dicha
- 45 pared y de la superficie de intercambio. Una pequeña diferencia de temperatura entre lado frío y caliente implicará, para una cantidad de calor intercambiado dada, una mayor superficie de intercambio. De ello resulta una temperatura de la pared en contacto con el fluido frío más elevada que la temperatura deseada, comúnmente llamada temperatura de piel. Un calentamiento por mezcla directa con un fluido caliente permite así evitar el efecto de temperatura de piel y, por lo tanto, limitar las zonas de temperatura elevada. Este tipo de calentamiento por
- 50 mezcla con un líquido caliente inerte permite, pues, limitar las reacciones no deseadas antes descritas y ajustar la temperatura de entrada del flujo en la primera zona catalítica de la etapa a) para cebar la reacción de hidrogenación de las insaturaciones, preferiblemente a una temperatura lo más baja posible, controlando la exotermia de estas reacciones por un efecto de dilución de las especies reactivas.
- 55 La energía necesaria para la reacción, y más concretamente el ajuste de la temperatura mínima necesaria para la activación de las reacciones de saturación de los dobles enlaces, se alcanza, pues, principalmente mezclando, en un punto anterior a una primera zona catalítica, dicha carga procedente de una fuente renovable y un gas rico en hidrógeno, con un reciclaje del efluente hidrotratado líquido procedente de la etapa b) de separación, que ha sufrido eventualmente un ajuste de temperatura y que preferentemente ha sido, o bien precalentado, o bien enfriado.
- 60 Según la invención, se mezcla un flujo de gas rico en hidrógeno con dicha carga fresca y/o con una parte del efluente líquido hidrotratado, preferentemente en un punto anterior a la primera zona catalítica. El flujo de gas rico en hidrógeno puede ventajosamente proceder de un aporte de hidrógeno y/o del reciclaje del efluente gaseoso

procedente de la etapa b) de separación, habiendo sufrido previamente el efluente gaseoso que contiene un gas rico en hidrógeno uno o más tratamientos de purificación intermedia antes de ser reciclado y mezclado con la carga y/o con una parte del efluente líquido hidrotratado.

5 En un punto anterior a la primera zona catalítica, se puede, o bien calentar, o bien enfriar, ventajosamente el flujo gaseoso rico en hidrógeno, según el caso.

Así, se puede precalentar o enfriar ventajosamente el flujo de gas rico en hidrógeno antes de la mezcla con una parte del efluente líquido hidrotratado y/o con la carga o después de la mezcla con una parte de dicho efluente líquido hidrotratado y/o con la carga, para ajustar la temperatura de entrada del flujo que entra en la primera zona catalítica.

Así, las condiciones de temperatura utilizadas al entrar en la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención permiten cebar la reacción de hidrogenación de las insaturaciones controlando la exotermia de estas reacciones, de tal forma que se limita ventajosamente la variación de temperatura entre el flujo entrante, que incluye dicha carga en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) y un gas rico en hidrógeno, y el efluente que sale de la primera zona de reacción a entre 50 y 60°C. Así, el efluente sale de la primera zona catalítica a una temperatura ventajosamente comprendida entre 200 y 320°C, preferentemente comprendida entre 230 y 290°C, muy preferiblemente comprendida entre 230 y 280°C y más preferiblemente comprendida entre 230 y 270°C, y aún más preferiblemente la temperatura no pasa de 260°C.

Este principio permite así operar a temperatura reducida en cabeza de la primera zona catalítica y, por lo tanto, disminuir globalmente el nivel medio de temperatura de la zona de reacción, lo que favorece las reacciones de hidrogenolisis y por ello el rendimiento en base de gasóleo y/o queroseno.

El índice de hidrogenación de las insaturaciones de los triglicéridos de la carga a la salida de la primera zona catalítica, es decir, la saturación de dicha carga así obtenida, es seguido por la medición del índice de yodo según la norma NF ISO 3961. El índice de hidrogenación de las insaturaciones de dicha carga está ventajosamente comprendido entre el 70 y el 80% molar, es decir, que un 80% del número de las insaturaciones presentes en la carga inicial están saturadas.

El calor desprendido por la saturación de los dobles enlaces permite elevar la temperatura del medio de reacción y cebar las reacciones de desoxigenación por los mecanismos de hidrodeshidrogenación y descarboxilación/descarbonilación en dicha primera zona catalítica.

El índice de desoxigenación en porcentaje molar es seguido por la medición de la concentración de oxígeno por análisis elemental.

En la primera zona catalítica, las condiciones operativas utilizadas permiten alcanzar un índice de desoxigenación comprendido entre el 30 y el 50% y preferentemente entre el 35 y el 40% molar, es decir, que se convierte de un 30 a un 50% molar del oxígeno presente.

Según la invención, una etapa a) de hidrotratamiento comprende al menos dos zonas catalíticas, y preferentemente la etapa a) comprende dos zonas catalíticas.

El catalizador de hidrotratamiento utilizado en la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención tiene una función hidrodeshidrogenante que incluye al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB y un soporte seleccionado dentro del grupo formado por la alúmina, la sílice, las silicoalúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Dicho soporte puede también incluir ventajosamente otros compuestos, y, por ejemplo, óxidos seleccionados dentro del grupo formado por el óxido de boro, la zircona, el óxido de titanio y el anhídrido fosfórico. Preferiblemente, el soporte está constituido por alúmina y muy preferiblemente por alúmina η , δ o γ .

Preferentemente, dicho catalizador incluye ventajosamente al menos un metal del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto y al menos un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno, tomados solos o en mezcla.

Preferentemente, el elemento del grupo VIII es el níquel y el elemento del grupo VIB es el molibdeno, y dicho catalizador tiene un contenido en óxido de níquel comprendido entre el 0,5 y el 10% en peso y preferentemente entre el 1 y el 5% en peso y un contenido en trióxido de molibdeno comprendido entre el 1 y el 30% en peso y preferentemente entre el 5 y el 25% en peso, sobre un soporte mineral amorfo de alúmina, siendo expresados los porcentajes en % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

Dicho catalizador utilizado en la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención puede también contener ventajosamente al menos un elemento dopante seleccionado entre el fósforo y el boro. Este elemento puede ser ventajosamente introducido en la matriz o preferentemente ser depositado sobre el soporte. También se puede depositar ventajosamente silicio sobre el soporte, solo o con el fósforo y/o el boro y/o el flúor.

5 El contenido en peso de óxido de dicho elemento dopante es ventajosamente inferior al 20% y preferiblemente inferior al 10%, y es habitualmente ventajosamente de al menos el 0,001%.

10 Los metales de los catalizadores utilizados en la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención son ventajosamente metales sulfurados o fases metálicas.

En caso de que los metales estén sulfurados, los métodos de sulfuración son los métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica.

15 Las reacciones en la primera zona catalítica son ventajosamente llevadas a cabo a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 3 MPa y 10 MPa y aún más preferiblemente entre 3 MPa y 6 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ y 10 h^{-1} y preferentemente entre 0,2 y 5 h^{-1} . El flujo que entra en la primera zona catalítica, que incluye dicha carga en mezcla con al menos una parte de un efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) y un gas rico en hidrógeno, contacta con el catalizador en presencia de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga o con el efluente hidrotratado o con la mezcla de los dos a la entrada de la primera zona catalítica es tal que la proporción hidrógeno/carga está comprendida entre 200 y 2.000 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de carga, preferiblemente comprendida entre 200 y 1.800 y muy preferiblemente entre 500 y 1.600 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de carga.

25 Las cargas procedentes de fuentes renovables llevan generalmente también diferentes impurezas, y especialmente heteroátomos tales como el nitrógeno. Los contenidos en nitrógeno encontrados están comprendidos entre 1 y 100 ppm en peso para los aceites vegetales, pero pueden alcanzar el 1% en peso en cargas particulares, tales como ciertas grasas animales.

30 Ahora bien, el nitrógeno es un veneno de los catalizadores de hidroisomerización eventualmente utilizados en un punto posterior del procedimiento de tratamiento según la invención con el fin de obtener una base de gasóleo de buena calidad y/o una fracción de queroseno según las especificaciones.

35 Una de las formas de eliminar el nitrógeno es llevar a cabo una reacción de hidrogenación para transformar las moléculas nitrogenadas en amoníaco fácilmente eliminable.

El nivel de temperatura alcanzado tras la saturación de los dobles enlaces y la desoxigenación, que se ha limitado voluntariamente como se ha explicado anteriormente, no es suficiente como para permitir la hidrogenación.

40 Además, la hidrogenación es una reacción caracterizada por una cinética relativamente lenta, lo que necesita niveles de temperatura elevados para alcanzar una conversión cuasi total para tiempos de permanencia razonables, y por lo tanto condiciones más estrictas que las reacciones de hidrogenación y de descarboxilación/descarbonilación.

45 Según la invención, el nivel de temperatura necesario para la hidrogenación es aportado inyectando al menos una parte del efluente líquido hidrotratado, previamente precalentado, preferentemente a través de al menos un intercambiador y/o a través de al menos un horno o cualquier otro método de calentamiento conocido por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, las microondas, en la o las zonas catalíticas que siguen a la primera.

50 Conforme al procedimiento según la invención, se introduce luego el efluente procedente de la primera zona catalítica, en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b), siendo previamente precalentado dicho efluente líquido, en la o las zonas catalíticas siguientes y preferentemente en la zona catalítica siguiente, llamada segunda zona catalítica, a una temperatura comprendida entre 260 y 320°C , preferentemente a una temperatura comprendida entre 280 y 320°C y aún más preferiblemente a una temperatura superior a 300°C , según la etapa a) de hidrotratamiento.

55 Se precalienta, pues, previamente al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) pasándolo eventualmente a al menos un intercambiador y/o al menos un horno o cualquier otro medio de calentamiento conocido por el experto en la técnica, antes de reciclarlo en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento que sigue a la primera zona catalítica. Esto permite ajustar la temperatura de dicho efluente líquido hidrotratado y reciclado y llevar la mezcla constituida por el efluente procedente de la primera zona catalítica con al menos una parte de dicho efluente líquido hidrotratado a las condiciones de temperatura que favorecen la reacción de hidrogenación.

La realización del reciclado de al menos una parte del efluente líquido hidrotratado, previamente precalentado, en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento que sigue a la primera zona catalítica permite, pues, calentar indirectamente el efluente procedente de la primera zona catalítica y ajustar la temperatura de entrada de las zonas catalíticas siguientes a una temperatura comprendida entre 260 y 320°C, para ponerse en condiciones de temperatura favorables a la reacción de hidrodeshidrogenación y realizar la desoxigenación del efluente parcialmente desoxigenado.

Otro flujo de calentamiento está constituido ventajosamente por un efluente gaseoso rico en hidrógeno procedente del aporte de hidrógeno y/o por el efluente gaseoso procedente de la etapa b) de separación. Se inyecta ventajosamente al menos una parte de este efluente gaseoso rico en hidrógeno procedente del aporte de hidrógeno y/o del efluente gaseoso procedente de la etapa b) de separación en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) o por separado en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a) que sigue a la primera zona catalítica y preferentemente en un punto anterior a la segunda zona catalítica. El flujo gaseoso rico en hidrógeno puede, por lo tanto, ser ventajosamente, o bien precalentado en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado, o bien precalentado por separado antes de la mezcla, preferentemente por paso eventual a al menos un intercambiador y/o al menos un horno o cualquier otro medio de calentamiento conocido por el experto en la técnica.

Gracias a los diferentes flujos de calentamiento, las condiciones de temperatura utilizadas en las zonas catalíticas que siguen a la primera, y preferentemente en la segunda zona catalítica, son más favorables a la cinética de hidrodeshidrogenación que las condiciones de temperatura utilizadas en la primera zona catalítica y permiten igualmente realizar en su mayoría las reacciones de desoxigenación.

El índice de desoxigenación es seguido por la medición de la concentración de oxígeno por análisis elemental.

En la o las zonas catalíticas que siguen a la primera zona catalítica y preferentemente en la segunda zona catalítica, las condiciones operativas utilizadas permiten alcanzar un índice local de desoxigenación superior al 60% y preferentemente superior al 90%, o sea, un índice de desoxigenación global sobre el conjunto de las primeras zonas y siguientes, comprendido entre el 80 y el 100% y preferentemente entre el 95 y el 100%. Por otra parte, las condiciones operativas utilizadas permiten igualmente alcanzar a la salida de la o las zonas catalíticas que siguen a la primera zona catalítica, y preferentemente de la segunda zona catalítica, un contenido en nitrógeno en el efluente hidrotratado inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm y muy preferiblemente inferior a 1 ppm, siendo medido el contenido en nitrógeno según la norma ASTM D4629-2002.

El catalizador de hidrotratamiento utilizado en la o las zonas catalíticas que siguen a la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención, y preferentemente en la segunda zona catalítica, es ventajosamente idéntico o diferente del utilizado en la primera zona catalítica de la etapa a).

Un catalizador preferido comprende ventajosamente una función hidrodeshidrogenante que incluye al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB y un soporte seleccionado dentro del grupo formado por la alúmina, la sílice, las silicoalúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Dicho soporte puede también contener ventajosamente otros compuestos, y por ejemplo óxidos seleccionados dentro del grupo formado por el óxido de boro, la zircona, el óxido de titanio y el anhídrido fosfórico. Preferiblemente, el soporte está constituido por alúmina y muy preferiblemente por alúmina η , δ o γ .

Preferentemente, dicho catalizador incluye ventajosamente al menos un metal del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto y al menos un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno, tomados solos o en mezcla.

Preferentemente, el elemento del grupo VIII es el níquel y el elemento del grupo VIB es el molibdeno, y dicho catalizador tiene un contenido en óxido de níquel comprendido entre el 0,5 y el 10% en peso y preferentemente entre el 1 y el 5% en peso y un contenido en trióxido de molibdeno comprendido entre el 1 y el 30% en peso y preferentemente entre el 5 y el 25% en peso, sobre un soporte mineral amorfo de alúmina, siendo expresados los porcentajes en % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

Dicho catalizador utilizado en la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención puede igualmente contener ventajosamente al menos un elemento dopante seleccionado entre el fósforo y el boro. Este elemento puede ser ventajosamente introducido en la matriz o preferentemente ser depositado sobre el soporte. También se puede depositar ventajosamente silicio sobre el soporte, solo o con el fósforo y/o el boro y/o el flúor.

El contenido en peso de óxido de dicho elemento dopante es ventajosamente inferior al 20% y preferentemente inferior al 10%, y es habitualmente ventajosamente de al menos el 0,001%.

Los metales de los catalizadores utilizados en la primera zona catalítica de la etapa a) del procedimiento según la invención son ventajosamente metales sulfurados o fases metálicas.

5 Las reacciones en la o las zonas catalíticas que siguen a la primera zona catalítica son ventajosamente llevadas a cabo a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 3 MPa y 10 MPa, y aún más preferiblemente entre 3 MPa y 6 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ y 10 h^{-1} y preferentemente entre $0,2$ y 5 h^{-1} . La cantidad total de hidrógeno mezclada a la entrada de la segunda zona catalítica con el efluente de la primera zona o con la parte del efluente líquido hidrotratado o con la mezcla de los dos es tal que la proporción hidrógeno/hidrocarburos que entran en la o las zonas catalíticas que siguen a la primera
10 está comprendida entre 200 y 2.000 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de carga, preferiblemente comprendida entre 200 y 1.800 y muy preferiblemente entre 500 y 1.600 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de carga. Para alcanzar estas condiciones, se mezcla ventajosamente un flujo de gas rico en hidrógeno con el flujo de un punto anterior a la segunda zona catalítica. El flujo de gas rico en hidrógeno puede ventajosamente venir de un aporte de hidrógeno y/o del reciclaje del efluente gaseoso procedente de la etapa b) de separación, habiendo sufrido previamente el efluente gaseoso que contiene
15 un gas rico en hidrógeno uno o más tratamientos de purificación intermedia antes de ser reciclado y mezclado.

Por otra parte, la minimización de los flujos a la entrada de la o las zonas catalíticas que siguen a la primera limita la dilución de los compuestos nitrogenados. La minimización del reciclaje líquido es, pues, favorable a la cinética de hidrodeshidrogenación, ya que ésta es función de la concentración de compuestos nitrogenados. Existe, pues, un
20 interés en minimizar el reciclaje de líquido hidrotratado.

Se define el índice de reciclaje global del procedimiento según la invención por la razón del caudal másico de producto hidrotratado reciclado total en kilogramos con respecto al caudal másico de carga fresca en kilogramos.

25 El índice de reciclaje global del procedimiento según la invención está ventajosamente comprendido entre 0,5 y 5 y preferentemente entre 0,5 y 4, preferiblemente entre 0,5 y 3; muy preferiblemente, es superior a 0,5 y estrictamente inferior a 3, y aún más preferiblemente estrictamente inferior a 3.

30 Se permite la utilización de índices de reciclaje globales bajos gracias a una utilización ventajosa de los calores de reacción, asociada a una temperatura a la entrada de cada zona catalítica lo más baja posible. La minimización del caudal hidráulico en la primera zona catalítica conduce a costes de inversión y costes de operación significativamente reducidos.

35 Por otra parte, la minimización del índice de reciclaje en la unidad que conduce a una dilución de los compuestos nitrogenados más baja, asociada a una temperatura elevada permitida gracias al aporte de flujo caliente a la entrada de la segunda zona catalítica, conduce a una cinética de hidrodeshidrogenación más elevada y permite, por lo tanto, una cantidad de catalizador optimizada.

40 El control de la temperatura y del caudal de reciclaje de líquido caliente o muy caliente a la entrada de cada zona catalítica permite asegurar la flexibilidad del procedimiento aportando el calor necesario para el desencadenamiento de las reacciones, controlando la elevación de temperatura. En efecto, una parte de la energía desprendida por las reacciones llevadas a cabo servirá para calentar a la vez la carga y el reciclado. Resulta de ello una elevación menor de temperatura. El control de la elevación de temperatura del medio de reacción permite actuar sobre la cinética de las reacciones por sí mismas exotérmicas. Esto permite limitar los riesgos de aceleración para una operación con
45 toda tranquilidad y permite obtener la conversión deseada en cada zona catalítica.

Preferentemente, las diferentes zonas catalíticas de la etapa a) de hidrotratamiento se sitúan en uno solo o en varios reactores y preferiblemente en un solo reactor.

50 En caso de que se sitúen en un solo reactor, las diferentes zonas catalíticas están constituidas por varios lechos catalíticos, eventualmente separados por zonas de quench líquido o gaseoso.

Preferentemente, la etapa a) comprende dos zonas catalíticas que se sitúan en uno solo o en dos reactores. La primera zona catalítica es ventajosamente una zona de hidrogenación en la cual se hidrogenan la mayoría de los
55 dobles enlaces y se utiliza ventajosamente el calor desprendido por la reacción de hidrogenación para cebar las reacciones de desoxigenación, y la segunda zona catalítica es ventajosamente una zona de desoxigenación (descarboxilación e hidrodeshidrogenación) y de hidrodeshidrogenación en la cual se producen la mayoría de las reacciones de desoxigenación y de hidrodeshidrogenación.

60 Etapa b)

Según la etapa b) del procedimiento según la invención, el efluente procedente de la etapa a) de hidrotratamiento sufre una etapa que permite la separación de un efluente gaseoso y de un efluente líquido hidrotratado, del que se

recicla al menos una parte en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a).

5 El efluente gaseoso contiene mayoritariamente hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros de 1 a 5 átomos de carbono y vapor de agua. El fin de esta etapa es, pues, separar los gases del líquido, y especialmente recuperar los gases ricos en hidrógeno y al menos un efluente líquido hidrotratado que tiene preferiblemente un contenido en nitrógeno inferior a 1 ppm en peso.

10 Se puede inyectar ventajosamente al menos una parte del efluente gaseoso rico en hidrógeno procedente de la etapa b) de separación y que ha sufrido preferentemente un tratamiento de purificación destinado a desconcentrar las impurezas procedentes de las reacciones presentes en el efluente gaseoso en el momento de la etapa b) de separación, ya sea en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b), ya sea por separado, en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a).

15 La etapa de separación puede ser ventajosamente llevada a cabo por cualquier método conocido por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, la combinación de uno o más separadores de alta y/o baja presión y/o de etapas de destilación y/o de purificación a alta y/o baja presión.

20 El efluente líquido hidrotratado está esencialmente constituido por n-parafinas, que pueden incorporarse al pool de gasóleo y/o al pool de queroseno. Para mejorar las propiedades en frío de este efluente líquido hidrotratado, es necesaria una etapa de hidroisomerización para transformar las n-parafinas en parafinas ramificadas, que presentan mejores propiedades en frío.

25 Al menos una parte del efluente líquido hidrotratado no reciclado, y preferentemente la totalidad, sufre entonces una etapa eventual de hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización selectiva.

La etapa de hidroisomerización es ventajosamente llevada a cabo en un reactor independiente. Los catalizadores de hidroisomerización utilizados son ventajosamente de tipo bifuncional, es decir, que poseen una función hidro/deshidrogenante y una función hidroisomerizante.

30 El catalizador de hidroisomerización incluye ventajosamente al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como función hidrodeshidrogenante y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante.

35 El catalizador de hidroisomerización incluye ventajosamente, o bien al menos un metal noble del grupo VIII preferentemente seleccionado entre el platino o el paladio, activos en su forma reducida, o bien al menos un metal del grupo VIB preferentemente seleccionado entre el molibdeno o el tungsteno, en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII preferentemente seleccionado entre el níquel y el cobalto, utilizados preferentemente en su forma sulfurada.

40 En caso de que el catalizador de hidroisomerización incluya al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido total en metal noble del catalizador de hidroisomerización utilizado en la etapa c) del procedimiento según la invención está ventajosamente comprendido entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto al catalizador acabado, preferiblemente entre el 0,1 y el 4% en peso y muy preferiblemente entre el 0,2 y el 2% en peso.

45 Preferentemente, el catalizador de hidroisomerización incluye platino o paladio, y preferiblemente el catalizador de hidroisomerización incluye platino.

50 En caso de que el catalizador de hidroisomerización incluya al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido en metal del grupo VIB del catalizador de hidroisomerización utilizado en la etapa c) del procedimiento según la invención está ventajosamente comprendido, en equivalentes de óxido, entre el 5 y el 40% en peso con respecto al catalizador acabado, preferiblemente entre el 10 y el 35% en peso y muy preferiblemente entre el 15 y el 30% en peso, y el contenido en metal del grupo VIII de dicho catalizador está ventajosamente comprendido, en equivalentes de óxido, entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al catalizador acabado, preferiblemente entre el 1 y el 8% en peso y muy preferiblemente entre el 1,5 y el 6% en peso.

55 La función hidro/deshidrogenante metálica puede ser ventajosamente introducida en dicho catalizador por cualquier método conocido por el experto en la técnica, como por ejemplo el coamasado, la impregnación en seco y la impregnación por intercambio.

60 Según un modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización incluye al menos un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante, siendo seleccionado dicho soporte mineral amorfo entre las silicoalúminas y alúminas siliciadas y preferiblemente las silicoalúminas.

Un catalizador de hidroisomerización preferido comprende una fase activa a base de níquel y de tungsteno y un soporte mineral amorfo de silicoalúminas, estando dicho catalizador preferentemente en forma de sulfuro.

5 Según otro modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización incluye al menos un tamiz molecular, preferentemente al menos un tamiz molecular zeolítico y más preferiblemente al menos un tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional como función hidroisomerizante.

10 Se definen los tamices moleculares zeolíticos en la clasificación del "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5ª edición revisada, 2001, Elsevier, al cual hace igualmente referencia la presente solicitud. Las zeolitas se clasifican en ella según el tamaño de sus aberturas de poros o canales.

15 Los tamices moleculares zeolíticos 10 MR monodimensionales presentan poros o canales cuya abertura se define por un anillo de 10 átomos de oxígeno (abertura de 10 MR). Los canales del tamiz molecular zeolítico que tienen una abertura de 10 MR son ventajosamente canales monodimensionales no interconectados que desembocan directamente sobre el exterior de dicha zeolita. Los tamices moleculares zeolíticos 10 MR monodimensionales presentes en dicho catalizador de hidroisomerización incluyen ventajosamente silicio y al menos un elemento T seleccionado dentro del grupo formado por el aluminio, el hierro, el galio, el fósforo y el boro, preferentemente el aluminio. Las razones Si/Al de las zeolitas antes descritas son ventajosamente las obtenidas en la síntesis, o bien obtenidas tras tratamientos de desaluminación posteriores a la síntesis bien conocidos por el experto en la técnica, tales como, y a título no exhaustivo, los tratamientos hidrotérmicos seguidos o no de ataques ácidos, o también los ataques ácidos directos por soluciones de ácidos minerales u orgánicos. Están preferentemente, prácticamente en su totalidad, en forma ácida, es decir, que la razón atómica entre el catión de compensación monovalente (por ejemplo el sodio) y el elemento T insertado en la red cristalina del sólido es ventajosamente inferior a 0,1, preferentemente inferior a 0,05 y muy preferiblemente inferior a 0,01. Así, las zeolitas que entran en la composición de dicho catalizador selectivo de hidroisomerización son ventajosamente calcinadas e intercambiadas mediante al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de amonio para obtener la forma de amonio de las zeolitas, que, una vez calcinada, da lugar a la forma ácida de dichas zeolitas.

30 Dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional de dicho catalizador de hidroisomerización es ventajosamente seleccionado entre los tamices moleculares zeolíticos de tipo estructural TON, tales como la NU-10, FER, tales como la ferrierita, EUO, seleccionados entre la EU-1 y la ZSM-50, tomados solos o en mezcla, o los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, tomados solos o en mezcla.

35 Preferiblemente, dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional es seleccionado entre los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 y COK-7, tomados solos o en mezcla. Aún más preferiblemente, dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional es seleccionado entre los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48 y ZBM-30, tomados solos o en mezcla.

40 Muy preferiblemente, dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional es la ZBM-30, y aún más preferiblemente dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional es la ZBM-30 sintetizada con el estructurante orgánico trielentetramina.

45 La zeolita ZBM-30 está descrita en la patente EP-A-46.504 y la zeolita COK-7 está descrita en las solicitudes de patente EP 1.702.888 A1 o FR 2.882.744 A1.

La zeolita IZM-1 está descrita en la solicitud de patente FR-A-2.911.866 y la zeolita ZSM 48 está descrita en Schlenker, J.L. Rohrbaugh, W.J., Chu, P., Valyocsik, E.W. y Kokotailo, G.T. Título: The framewrok topolgy of ZSM-48: a high silica zeolite Reference: Zeolites, 5, 355-358 (1985) Material *ZSM-48".

50 Las zeolitas de tipo estructural TON están descritas en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baerlocher, 5ª edición revisada, 2001, Elsevier.

55 La zeolita de tipo estructural TON está descrita en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", antes citada, y en lo que concierne a la zeolita NU-10, en las patentes EP-65.400 y EP-77.624.

La zeolita de tipo estructural FER está descrita en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", antes citada.

60 El contenido en tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional está ventajosamente comprendido entre el 5 y el 95% en peso, preferentemente entre el 10 y el 90% en peso, más preferiblemente entre el 15 y el 85% en peso y muy preferiblemente entre el 20 y el 80% en peso con respecto al catalizador acabado.

Preferentemente, dicho catalizador de hidroisomerización incluye igualmente un ligante constituido por una matriz mineral porosa. Dicho ligante puede ser ventajosamente utilizado durante la etapa de conformación de dicho

catalizador de hidroisomerización.

Preferentemente, la conformación es realizada con un ligante constituido por una matriz que contiene alúmina, en todas sus formas conocidas por el experto en la materia, y muy preferiblemente con una matriz que contiene alúmina gamma.

Los catalizadores de hidroisomerización obtenidos son conformados en forma de granos de diferentes formas y dimensiones. Se utilizan, en general, en forma de extrusionados cilíndricos o polilobulados, tales como bilobulados, trilobulados o polilobulados, de forma recta o retorcida, pero pueden eventualmente ser fabricados y empleados en forma de polvos triturados, de tabletas, de anillos, de bolas o de ruedas. Se pueden utilizar ventajosamente otras técnicas aparte de la extrusión, tales como la fabricación de pastillas o la fabricación de grageas.

En caso de que el catalizador de hidroisomerización contenga al menos un metal noble, el metal noble contenido en dicho catalizador de hidroisomerización debe ventajosamente estar reducido. Uno de los métodos preferidos para realizar la reducción del metal es el tratamiento bajo hidrógeno a una temperatura comprendida entre 150°C y 650°C y una presión total comprendida entre 1 y 25 MPa. Por ejemplo, una reducción consiste en una meseta a 150°C de dos horas, luego una subida de temperatura hasta 450°C a una velocidad de 1°C/min y después una meseta de dos horas a 450°C; durante toda esta etapa de reducción, el caudal de hidrógeno es de 1.000 normales m³ de hidrógeno/m³ de catalizador y la presión total se mantiene constante a 0,1 MPa. Se puede considerar ventajosamente cualquier método de reducción *ex situ*.

En la zona de hidroisomerización, se pone la carga en contacto, en presencia de hidrógeno, con dicho catalizador de hidroisomerización, a temperaturas y presiones operativas que permiten ventajosamente realizar una hidroisomerización de la carga no conversora. Esto significa que la hidroisomerización se efectúa con una conversión de la fracción 150°C+ en fracción 150°C- inferior al 20% en peso, preferiblemente inferior al 10% en peso y muy preferiblemente inferior al 5% en peso.

Así, la etapa eventual de hidroisomerización opera a una temperatura comprendida entre 150 y 500°C, preferentemente entre 150°C y 450°C y muy preferiblemente entre 200 y 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferentemente entre 2 MPa y 10 MPa y muy preferiblemente entre 1 MPa y 9 MPa, a una velocidad volúmica horaria ventajosamente comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, preferentemente entre 0,2 y 7 h⁻¹ y muy preferiblemente entre 0,5 y 5 h⁻¹, y a un caudal de hidrógeno tal que la razón volúmica hidrógeno/hidrocarburos esté ventajosamente comprendida entre 70 y 1.000 Nm³/m³ de carga, entre 100 y 1.000 normales m³ de hidrógeno por m³ de carga y preferiblemente entre 150 y 1.000 normales m³ de hidrógeno por m³ de carga.

Preferiblemente, la etapa de hidroisomerización eventual opera a cocorriente.

El efluente hidroisomerizado es entonces ventajosamente sometido al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, a una o más separaciones. El fin de esta etapa es separar los gases del líquido, y especialmente recuperar los gases ricos en hidrógeno que pueden contener igualmente compuestos ligeros, tales como la fracción C₁-C₄, al menos una fracción de gasóleo (fracción 250°C+) y queroseno (fracción 150-250°C) de buena calidad y una fracción de nafta. La valorización de la fracción de nafta no es objeto de la presente invención, pero esta fracción puede ventajosamente ser enviada a una unidad de vapocraqueo o de refinadura catalítica.

Los productos, base de gasóleo y queroseno, obtenidos según el procedimiento conforme a la invención y en particular tras hidroisomerización están dotados de excelentes características.

La base de gasóleo obtenida, tras mezcla con un gasóleo petrolero procedente de cargas renovables, tales como el carbón o la biomasa lignocelulósica, y/o con un aditivo, es de excelente calidad:

- su contenido en azufre es inferior a 10 ppm en peso;
- su contenido en aromáticos totales es inferior al 5% en peso y el contenido en poliaromáticos inferior al 2% en peso;
- el índice de cetano es excelente, superior a 55;
- la densidad es inferior a 840 kg/m³ y generalmente superior a 820 kg/m³;
- su viscosidad cinemática a 40°C es de 2 a 8 mm²/s;
- sus propiedades de resistencia en frío son compatibles con las normas en vigor, con una temperatura límite de filtrabilidad inferior a -15°C y un punto de turbidez inferior a -5°C.

La fracción de queroseno obtenida, tras mezcla con un queroseno petrolero procedente de cargas renovables, tales como el carbón o la biomasa lignocelulósica, y/o con un aditivo, presenta las características siguientes:

- una densidad comprendida entre 775 y 840 kg/m³;

- una viscosidad a -20°C inferior a 8 mm²/s;
- un punto de desaparición de cristales inferior a -47°C;
- un punto de destello superior a 38°C;
- un punto de humo superior a 25 mm.

5

Descripción de las figuras

La figura 1 ilustra un modo de realización preferido del procedimiento según la invención, no limitativo, en el cual la etapa a) comprende dos zonas catalíticas que se sitúan en dos reactores.

10

La carga fresca (1) es introducida en mezcla con una parte del efluente líquido hidrotratado (14) procedente de la zona de separación (60) por el conducto (3). Se mezcla gas rico en hidrógeno por el conducto (17) con la carga fresca. El gas rico en hidrógeno (17) procede de un aporte de hidrógeno (2) y del efluente gaseoso procedente de la zona de separación (60) a través del conducto (8), habiendo sufrido previamente el efluente gaseoso uno o más tratamientos de purificación intermedia antes de ser mezclado con la carga fresca y reciclado por el conducto (15).

15

En un punto anterior a la primera zona catalítica (30), se mezcla igualmente la carga fresca, mezclada con un flujo gaseoso rico en hidrógeno, por el conducto (14) con al menos una parte del efluente hidrotratado procedente del separador (60) por el conducto (11), para obtener la temperatura pretendida a la entrada de la primera zona catalítica (30).

20

Se mezcla entonces el efluente (4) procedente de la primera zona catalítica (30) con un gas rico en hidrógeno por el conducto (19) y con al menos una parte del efluente líquido hidrotratado por el conducto (13). Se obtiene el gas rico en hidrógeno (19) calentando el flujo (18) procedente de un aporte de hidrógeno en un horno (80). Se obtiene el efluente hidrotratado (13) calentando el flujo (12) procedente del separador (60) en un horno (70) para ajustar la temperatura de la mezcla en el conducto (5) a la entrada de la segunda zona catalítica (40).

25

El efluente procedente de la segunda zona catalítica (40) por el conducto (6) sufre entonces una etapa de separación en el separador (60) con el fin de obtener un efluente líquido hidrotratado (10) y un efluente gaseoso (8). El efluente gaseoso (8) es un gas rico en hidrógeno del que se trata una parte antes de reciclarlo en un punto anterior a las dos zonas catalíticas (30) y (40). El flujo (10) está constituido mayoritariamente por producto hidrotratado, que se divide en dos flujos, el flujo (11), que se recicla en un punto anterior a las dos zonas catalíticas después de haber sido o no eventualmente precalentado, y el flujo (20), que se envía directamente a una unidad de hidroisomerización no representada en la figura 1.

30

35

El ejemplo siguiente ilustra la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

Ejemplo:

40

El aceite de soja está constituido mayoritariamente por triglicéridos en los que cada molécula lleva como media aproximadamente 4,7 dobles enlaces. Esta cifra es una media del número de insaturaciones presentes por molécula de triglicérido y se obtiene a partir de la composición típica de ácidos grasos del aceite. Esta cifra se define como la proporción entre el número total de insaturaciones y el número de moléculas de triglicéridos.

45

El aceite de palma está constituido mayoritariamente por triglicéridos en los que cada molécula lleva como media aproximadamente 2,1 dobles enlaces. Esta diferencia de número de dobles enlaces o de insaturaciones se traduce en calores de reacción muy diferentes. Estos dos aceites constituyen excelentes ejemplos para ilustrar la flexibilidad térmica del procedimiento.

50

En un primer reactor adiabático, cargado con 31 l de un catalizador de hidrotratamiento que constituye la primera zona catalítica, se introducen 50 Uh de aceite de soja de 920 kg/m³ de densidad que presenta un contenido en nitrógeno igual a 23 ppm en peso.

55

Las principales características de las cargas de aceite de soja y aceite de palma utilizadas en el procedimiento según la invención están reflejadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades de la carga	Aceite de soja	Aceite de palma
Análisis elemental		
S [ppm en peso]	4	3
N [ppm en peso]	23	15
P [ppm en peso]	10	10
H [% en peso]	11,4	11,9
O [% en peso]	11,0	11,3
Composición de ácidos grasos (%)		
12:0	0,10	0,25
14:0	0,10	1,07
16:0	10,28	44,21
16:1		0,15
17:1		
18:0	3,73	4,45
18:1	22,98	39,89
18:2	54,13	9,62
18:3	8,67	0,37
Propiedad del efluente hidrotratado		
Análisis elemental		
S [ppm en peso]	<0,3	<0,3
N [ppm en peso]	<0,4	<0,4
P [ppm en peso]	<1	<1
O [% en peso]	<0,2	<0,2

- 5 Se introduce la carga, inicialmente a temperatura ambiente, en dicha primera zona catalítica en mezcla con una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) de separación, teniendo dicho efluente una temperatura de salida de 317°C para el aceite de soja y una temperatura de 320°C para el aceite de palma, y un gas rico en hidrógeno, siendo previamente enfriada la mezcla del efluente hidrotratado y del gas rico en hidrógeno en un intercambiador a una temperatura de 230°C en el caso de una carga de aceite de soja y de 260°C en el caso de una carga de aceite de palma.
- 10 Se introducen 1.000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga en el primer reactor en mezcla previa con el efluente hidrotratado. El caudal del efluente hidrotratado introducido en la primera zona catalítica es igual a 125 Uh en el caso del aceite de soja y a 50 Uh en el caso del aceite de palma.
- 15 Así, se introduce el flujo que entra en la primera zona catalítica, constituido por dicha carga en mezcla con una parte del efluente líquido hidrotratado procedente de la etapa b) y por un gas rico en hidrógeno, en dicha primera zona catalítica a una temperatura de 200°C para el aceite de soja para el aceite de palma.
- 20 El catalizador utilizado en la primera zona catalítica de la etapa de hidrotratamiento a) incluye un 4% en peso de NiO, un 21% en peso de MoO₃ y un 5% en peso de P₂O₅ y está soportado sobre una alúmina gamma. Dicho catalizador presenta una razón atómica Ni/Mo igual a 0,4.
- 25 Los catalizadores soportados son preparados por impregnación en seco de los precursores óxido en solución y son luego sulfurados *in situ*, a una temperatura de 350°C, previamente a la prueba con ayuda de una carga de gasóleo de destilación directa a la que se ha añadido un 2% en peso de disulfuro de dimetilo (DMDS). Tras sulfuración *in situ* en la unidad bajo presión, se envía al reactor la carga procedente de una fuente renovable constituida por el aceite de soja o el aceite de palma descrita en la tabla 1.
- 30 Con el fin de mantener el catalizador en el estado de sulfuro, se añaden a la carga 50 ppm en peso de azufre en forma de DMDS. En las condiciones de reacción, el DMDS se descompone totalmente, para formar metano y H₂S.
- El método de preparación de los catalizadores no limita el alcance de la invención.
- 35 En la primera zona catalítica, la presión se mantiene a 5 MPa, la velocidad espacial horaria es de 1,6 h⁻¹ y la cantidad total de hidrógeno es tal que la razón hidrógeno/carga es de 1.000 Nm³/h/m³.
- 40 Las condiciones operativas, y más particularmente la temperatura del flujo entrante, de 200°C para el aceite de soja y para el aceite de palma, en la primera zona catalítica permiten hidrogenar la mayoría de las insaturaciones de la carga a temperatura reducida y el calor desprendido por esta reacción permite cebar las reacciones de desoxigenación de la carga.

ES 2 397 556 T3

Al ser exotérmicas las reacciones de hidrogenación, la temperatura de salida del efluente procedente de la primera zona catalítica es de 260°C en el caso del aceite de soja y de 257°C en el caso del aceite de palma.

5 Los índices de hidrogenación de las insaturaciones y el índice de desoxigenación de las diferentes cargas en la primera zona catalítica de la etapa a) de hidrotratamiento están reflejados en la tabla 1.

10 Se envía luego el efluente procedente de la primera zona catalítica a una segunda zona catalítica situada en un segundo reactor cargado con 50 l de un catalizador de hidrotratamiento, en mezcla con efluente hidrotratado procedente de la etapa de separación y con hidrógeno. Se introducen 500 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga en el segundo reactor en mezcla previa con el efluente hidrotratado. El caudal del efluente hidrotratado introducido en la segunda zona catalítica es igual a 22,5 Uh en el caso del aceite de soja y a 12,5 Uh en el caso del aceite de palma.

15 Se precalienta previamente la mezcla de efluente hidrotratado y de hidrógeno que va hacia la segunda zona catalítica en un horno a una temperatura de 427°C en el caso del aceite de soja y 430°C en el caso del aceite de palma.

20 La temperatura del flujo que entra en la segunda zona catalítica, constituido por el efluente procedente de la primera zona catalítica y por la mezcla de efluente hidrotratado y de hidrógeno, es, pues, ajustada a 292°C en el caso del aceite de palma y 292°C en el caso del aceite de soja.

El catalizador utilizado en la segunda zona catalítica es de la misma naturaleza que el utilizado en la primera zona, consistente en un 4% en peso de NiO, un 21% en peso de MoO₃ y un 5% en peso de P₂O₅ y soportado sobre una alúmina gamma. Dicho catalizador presenta una razón atómica Ni/Mo igual a 0,4.

25 Se prepara y sulfura de la misma manera que el catalizador utilizado en la primera zona catalítica.

En la segunda zona catalítica, la presión se mantiene a 5 MPa, la velocidad espacial horaria es de 1 h⁻¹ y la cantidad total de hidrógeno es tal que la razón hidrógeno/carga es de 500 Nm³/h/m³.

30 Las condiciones de temperatura utilizadas, a saber, una temperatura del flujo entrante igual a 292°C en el caso del aceite de soja y de 292°C en el caso del aceite de palma, en la segunda zona catalítica son favorables a la cinética de hidrodeshidrogenación y permiten también realizar en su mayoría las reacciones de desoxigenación. La temperatura de salida de la segunda zona catalítica del efluente hidrotratado es de 317°C para el aceite de soja y de 320°C para el aceite de palma.

35 El índice de hidrogenación de las insaturaciones, el índice de desoxigenación y el contenido en nitrógeno del efluente procedente de la segunda zona catalítica de las diferentes cargas en la segunda zona catalítica están reflejados en la tabla 2. Como resultado de la etapa a) de hidrotratamiento, la hidrogenación de las insaturaciones es total y el contenido en nitrógeno es inferior a 0,4 ppm y el contenido en oxígeno es inferior al 0,2%.

40

Tabla 2: condiciones operativas

	Soja	Palma
Presión total (MPa g)	5	5
H ₂ /HC global (Nm ³ /m ³)	1.500	1.500
vvh global (h ⁻¹)	0,6	0,6
vvh zona 1 (h ⁻¹)	1,6	1,6
vvh zona 2 (h ⁻¹)	1	1
H ₂ /HC zona 1 (Nm ³ /m ³)	1.000	1.000
H ₂ /HC zona 2 (Nm ³ /m ³)	500	500
Reciclaje global	2,95	1,25
T entrada zona 1 (°C)	200	200
T salida zona 1 (°C)	260	257
Índice de hidrogenación de las insaturaciones zona 1 (% molar)	76	77
Índice de desoxigenación zona 1 (% molar)	38	37
T entrada zona 2 (°C)	292	292
T salida zona 2 (°C)	317	320
Índice de hidrogenación de las insaturaciones zona 2 (% molar)	100	100
Índice de desoxigenación zona 2 (% molar)	>97	>97
Contenido en nitrógeno zona 2 (ppm)	<0,4	<0,4

Se caracterizan entonces los efluentes hidrotratados. Los rendimientos y las propiedades de las diferentes fracciones están reflejados en la tabla 3.

Tabla 3

5

Rendimiento (% en peso/carga fresca)	Caso del aceite de soja	Caso del aceite de palma
Rendimiento fracción C ₁ -C ₇ [% en peso]	5,1	5,2
Rendimiento fracción 150°C- [% en peso]	0	0
Rendimiento fracción 150°C+ (queroseno (150-250°C) y gasóleo (250°C+)) [% en peso]	85,4	84,3

10

La utilización de índices de reciclaje globales bajos está permitida gracias a una utilización ventajosa de los calores de reacción, asociada a una temperatura a la entrada de cada zona catalítica lo más baja posible. La minimización del caudal hidráulico en la primera zona catalítica conduce a costes de inversión y costes de operación significativamente reducidos.

15

Por otra parte, la minimización del índice de reciclaje en la unidad que da lugar a una dilución de los compuestos nitrogenados más baja, asociada a una temperatura elevada permitida gracias al aporte de flujo caliente a la entrada de la segunda zona catalítica, conduce a una cinética de hidrodeshidrogenación más elevada y permite, por lo tanto, una cantidad optimizada de catalizador.

20

El esquema propuesto constituye, pues, un procedimiento de hidrotratamiento de aceites vegetales flexible y económico.

20

El efluente procedente de la etapa de hidrotratamiento es luego separado por medio de una purificación con hidrógeno, para recuperar un efluente gaseoso y un efluente líquido hidrotratado del que al menos una parte es reciclada en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a) como se ha explicado anteriormente.

25

En el caso del tratamiento del aceite de soja, se reciclan 125 l/h del efluente líquido hidrotratado hacia la primera zona catalítica y 22,5 l/h hacia la segunda zona catalítica. Se envía la totalidad del efluente líquido hidrotratado no reciclado a una zona de hidroisomerización.

30

En el caso del tratamiento del aceite de palma, se reciclan 50 Uh del efluente líquido hidrotratado hacia la primera zona catalítica y 12,5 Uh hacia la segunda zona catalítica. Se envía la totalidad del efluente líquido hidrotratado no reciclado a una zona de hidroisomerización.

35

El catalizador de hidroisomerización es un catalizador que contiene un metal noble y una zeolita 10 MR monodimensional ZBM-30. Este catalizador es obtenido según el modo operativo que se describe a continuación. Se sintetiza la zeolita ZBM-30 según la patente de BASF EP-A-46.504 con el estructurante orgánico trietilentetramina. Se somete la zeolita ZBM-30 bruta de síntesis a una calcinación a 550°C bajo flujo de aire seco durante 12 horas. La zeolita H-ZBM-30 (forma ácida) así obtenida posee una razón Si/Al de 45. Se amasa la zeolita con un gel de alúmina de tipo SB3 suministrado por la sociedad Condéa-Sasol. Se extruye entonces la pasta amasada a través de una hilera de 1,4 mm de diámetro. Se calcinan los extrusionados así obtenidos a 500°C durante 2 horas bajo aire. El contenido ponderal en H-ZBM-30 es del 20% en peso. A continuación, se someten los extrusionados de soporte a una etapa de impregnación en seco mediante una solución acuosa de la sal de platino Pt(NH₃)₄²⁺, 2OH⁻, sufren luego una etapa de maduración en un madurador con agua durante 24 horas a temperatura ambiente y se calcinan después durante dos horas bajo aire seco en lecho transversal a 500°C (gradiente de subida de temperatura de 5°C/min). El contenido ponderal en platino del catalizador acabado tras la calcinación es del 0,48%.

45

Se describen a continuación las condiciones operativas de la etapa de hidroisomerización:

- VVH (volumen de carga/volumen de catalizador/hora) = 1 h⁻¹
- presión total de trabajo: 5 MPa
- razón hidrógeno/carga: 700 normales litros/litro

50

Se ajusta la temperatura para tener una conversión de la fracción 150°C+ en fracción 150°C- inferior al 10% en peso durante la hidroisomerización. Antes de la prueba, el catalizador sufre una etapa de reducción en las condiciones operativas siguientes:

55

- caudal de hidrógeno: 1.600 normales litros por hora y por litro de catalizador
- subida de temperatura ambiente a 120°C: 10°C/min
- meseta de una hora a 120°C
- subida de 120°C a 450°C a 5°C/min

ES 2 397 556 T3

- meseta de dos horas a 450°C
- presión: 0,1 MPa

5 Se caracteriza a continuación el efluente hidroisomerizado. En las tablas 4, 5 y 6 se reflejan los rendimientos y las propiedades carburantes.

Tabla 4: rendimiento de la sección de hidroisomerización (en % en peso con respecto a la carga que entra en la etapa de hidroisomerización)

	Rendimiento (% en peso)	
	Caso del aceite de soja	Caso del aceite de palma
Rendimiento fracción C ₁ -C ₄ [% en peso]	1	1
Rendimiento fracción 150°C- (fracción de nafta) [% en peso]	9,2	8,8
Rendimiento fracción 150°C-250°C (fracción de queroseno) [% en peso]	31,8	37,2
Rendimiento fracción 250°C+ (fracción de gasóleo) [% en peso]	58	53

10

Tabla 5: caracterización de la base de gasóleo (fracción 250°C+)

	Caso del aceite de soja	Caso del aceite de palma
Índice de cetano (ASTM D613)	80	75
Temperatura límite de filtrabilidad (°C)	-15	-20
Azufre (ppm en peso)	1	1
Densidad (kg/m ³)	790	785
Contenido en aromáticos (% en peso)	<0,2	<0,2

15

Se alcanza la especificación de la densidad por mezcla con un gasóleo petrolero de densidad superior.

Tabla 6: caracterización de la fracción de queroseno (fracción 150-250°C)

	Caso del aceite de soja	Caso del aceite de palma
Densidad (kg/m ³)	775	770
Punto de humo (mm)	30	30
Viscosidad (mm ² /s) a -20°C inferior a 8	6	5

20

Se alcanzan las especificaciones de la densidad, del punto de desaparición de los cristales y del punto de destello por mezcla con un queroseno petrolero.

El encadenamiento descrito permite, a partir de cargas de origen renovable, producir bases de gasóleo, así como una fracción de queroseno, de excelente calidad, especialmente en términos de índice de cetano y de propiedades en frío.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables consistente en:

- 5 - una etapa a) de hidrot ratamiento que comprende al menos dos zonas catalíticas, en la cual se introduce el flujo entrante que incluye dicha carga en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrot ratado procedente de la etapa b) y un gas rico en hidrógeno en la primera zona catalítica a una temperatura comprendida entre 150 y 260°C, y en la cual se introduce luego el efluente procedente de la primera zona catalítica, en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrot ratado procedente de la etapa b), y se precalienta, en la o las zonas catalíticas siguientes a una temperatura comprendida entre 260 y 320°C;
- 10 - una etapa b) de separación del efluente procedente de la etapa a) de hidrot ratamiento que permite la separación de un efluente gaseoso y de un efluente líquido hidrot ratado del que al menos una parte es reciclada en un punto anterior a cada zona catalítica de la etapa a).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se introduce el flujo entrante en la primera zona catalítica a una temperatura comprendida entre 180 y 210°C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual al menos una parte del efluente líquido hidrot ratado procedente de la etapa b) es, o bien enfriado, o bien precalentado, antes de ser reciclado en un punto anterior a la primera zona catalítica.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual dicho efluente líquido hidrot ratado procedente de la etapa b) de separación pasa a al menos un intercambiador y/o al menos un horno antes de ser reciclado en un punto anterior a la primera zona catalítica de la etapa a), en caso de que dicho efluente sea precalentado.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la etapa a) de hidrot ratamiento comprende dos zonas catalíticas.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual dicho efluente procedente de la primera zona catalítica es luego introducido, en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrot ratado procedente de la etapa b), y precalentado en la zona catalítica siguiente, llamada segunda zona catalítica, a una temperatura superior a 300°C.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual se inyecta al menos una parte de un efluente gaseoso rico en hidrógeno procedente de un aporte de hidrógeno y/o del efluente gaseoso procedente de la etapa b) de separación en mezcla con al menos una parte del efluente líquido hidrot ratado procedente de la etapa b) o por separado, en un punto anterior a la segunda zona catalítica.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el índice de reciclaje global está comprendido entre 0,5 y 5.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el índice de reciclaje global es superior a 0,5 y es estrictamente inferior a 3.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual al menos una parte del efluente líquido hidrot ratado no reciclado sufre luego una etapa de hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización selectiva.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el catalizador de hidroisomerización incluye al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como función hidrodeshidrogenante y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante.
- 55 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 ó 11, en el cual dicho tamiz molecular es un tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional ZBM-30 sintetizado con el estructurante orgánico trietilentetramina.
- 60 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el cual la etapa de hidroisomerización opera a una temperatura comprendida entre 150 y 500°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad volúmica horaria ventajosamente comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹ y a un caudal de hidrógeno tal que la razón volúmica hidrógeno/hidrocarburos está ventajosamente comprendida entre 70 y 1.000 Nm³/m³ de carga.

FIGURA 1

