(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 422 598**

(51) Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2007** **E 07871807 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013** **EP 2106430**

(54) Título: **Procedimientos de hidrotratamiento de una mezcla constituida por aceites de origen animal o vegetal y por fracciones del petróleo con extracción intermedia**

(30) Prioridad:

22.12.2006 FR 0611409

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2013

(73) Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR

(72) Inventor/es:

BERTONCINI, FABRICE y
MARCHAND, KARIN

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 422 598 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

Procedimientos de hidrotratamiento de una mezcla constituida por aceites de origen animal o vegetal y por fracciones del petróleo con extracción intermedia

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con procedimientos de hidrotratamiento de una carga constituida por una mezcla de aceites de origen vegetal o animal combinados con fracciones del petróleo destinadas a producir bases carburantes de gasóleo.

Estado de la técnica anterior

En un contexto internacional marcado por el rápido crecimiento en la necesidad de carburantes, en particular de bases de gasóleo, en la comunidad europea, la investigación de nuevas fuentes de energía renovables que puedan ser integradas en el esquema tradicional del refinado y de la producción de carburantes constituye una importante apuesta.

En este sentido, la integración en el proceso de refinado de nuevos productos de origen vegetal o animal, 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 gran recuperación 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 los carburantes de tipo petrolero en los reservorios de carburantes. Además, los procedimientos conocidos hasta la fecha que utilizan aceites vegetales o grasas animales son el origen de emisiones importantes de CO_2, conocidas por sus efectos negativos sobre el medio ambiente. Una mejor utilización de estos biorrecursos, como por Ejemplo su integración en el reservorio de carburantes, presentaría, pues, una ventaja segura.

Cada vez se identifica más la producción de bases carburantes como una nueva salida atractiva para el mundo agrícola, y ello muy en particular para los productores de aceites vegetales, procedentes de la trituración de semillas oleaginosas, como la colza, la soja o el girasol. En efecto, estos aceites vegetales están constituidos por ácidos grasos en forma de triglicéridos, que tienen largas cadenas de alquilos cuya estructura corresponde a las parafinas normales de las fracciones de gasóleo (longitud de cadena de 12 a 24 átomos de carbono, según la naturaleza del aceite vegetal). Inadaptados a la alimentación directa de los motores diésel modernos, estos aceites vegetales deben ser previamente transformados.

Una de las aproximaciones existentes se basa en la reacción de transesterificación con un alcohol como el metanol, que da lugar a los ésteres metílicos de aceites vegetales (EMAV), habitualmente llamados biodiésel. Esta vía es actualmente ampliamente empleada en Europa, ya que la producción de EMAV ha aumentado de manera muy importante en el curso de los diez últimos años, para alcanzar 1,5 Mt en 2003 (el índice de crecimiento anual medio es del 35% entre 1992 y 2003). Esta producción es especialmente mantenida por la directiva europea sobre la promoción de los biocarburantes (2003/30/CE), que fija objetivos crecientes de consumo de biocarburantes en el campo de los transportes. Estos consumos deberán representar como mínimo el 2% en 2005, el 5,75% en 2010 y el 8% (porcentajes medidos en energía) en 2015 de los consumos globales de gasolina y de gasóleo utilizados en los transportes. Sin embargo, este tipo de procedimiento es relativamente costoso y necesita limitar el tipo de aceites vegetales con el fin de respetar las especificaciones del biodiésel. Además, las cargas para este tipo de procedimiento deben ser cuidadosamente seleccionadas, tanto que un cierto número de aceites vegetales no pueden ser tratados de esta manera. Finalmente, las propiedades en frío de estos productos constituyen también un factor limitante.

Otra aproximación consiste en explotar directamente los aceites vegetales mediante su transformación en derivados de ácidos grasos elementales, gracias a procedimientos de hidrorrefinado o de hidroconversión, cuyos catalizadores son igualmente bien conocidos por el experto en la técnica por sus propiedades de hidrodesoxigenación [E. Laurent, B. Delmon, Appl. Catal. A 109 (1), 1994, 77-96 y 97-115]. En este caso, los triglicéridos se convierten en derivados principalmente parafínicos y saturados, que constituyen entonces excelentes bases para el reservorio de gasóleo por sus buenos índices de cetano.

Existe, pues, una gran necesidad de la industria del refinado del petróleo de tratar los aceites de origen vegetal o animal, si es posible con el menor coste y teniendo en cuenta las unidades existentes.

Diversas patentes cubren estos campos de interés.

La patente EE.UU. 5.233.109 describe la realización de un craqueo térmico o catalítico de aceites vegetales, que da

lugar a una amplia gama de productos, como parafinas, pero también derivados aromáticos y derivados insaturados, en la gama de ebullición de las gasolinas y de los gasóleos. Este procedimiento produce derivados no directamente valorizables como bases carburantes de gasóleo y es particularmente penalizador con respecto a las especificaciones de uso (estabilidad frente a la oxidación).

Las patentes EE.UU. 4.992.605 y EE.UU. 5.705.722 describen procedimientos de producción de bases para el reservorio de gasóleo producidas a partir de la transformación directa de aceites vegetales (colza, palma, soja, girasol) o de biomasa lignocelulósica en hidrocarburos saturados tras hidrotratamiento o hidrorrefinado de estos productos solos.

Los procedimientos de conversión descritos operan a presiones comprendidas entre 0,48 y 1,52 MPa y a temperaturas comprendidas entre 350 y 450°C, que permiten obtener productos de alto índice de cetano. Los aditivos procetano así obtenidos son mezclados con el gasóleo en contenidos del 5 al 30% en volumen.

Estas dos patentes presentan como gran inconveniente un elevado consumo de hidrógeno debido a las reacciones de metanización o de desplazamiento del gas en agua ("water-gas shift reaction"). Además, el oxígeno contenido en los triglicéridos generalmente se descompone por hidrodesoxigenación en presencia de un catalizador de hidrotratamiento, lo que supone un coste en hidrógeno.

En este sentido, la patente EP 1.681.337 constituye una mejora, puesto que propone un procedimiento que no emplea más que débiles cantidades de hidrógeno. Se trata de un procedimiento de descarboxilación/descarbonilación sobre catalizadores del grupo VIII previamente reducidos a una temperatura comprendida entre 100 y 500°C. Las reacciones son entonces llevadas a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y a una presión comprendida entre 1 y 15 MPa. En este caso, la reacción de descarboxilación/descarbonilación produce hidrocarburos saturados y CO_2 o CO, respectivamente. El hidrógeno ya no es necesario, excepto para conservar la fase catalítica en forma metálica y/o preservar el catalizador frente a una desactivación demasiado rápida.

Los productos formados no son directamente explotados como base carburante debido a sus muy malas propiedades en frío.

Para salvar estas limitaciones sobre las propiedades de resistencia en frío, otras patentes describen el encadenamiento de una etapa de hidrogenación y de isomerización de los aceites vegetales, con el fin de poder obtener una mezcla de hidrocarburos saturados ramificados, cuyas propiedades de resistencia en frío se sabe son superiores a las de los mismos compuestos no ramificados. La patente F1 100248 se relaciona con la hidrogenación de los ácidos grasos o de los triglicéridos en n-parafinas, seguida de una etapa de isomerización. La patente EP 1.396.531 describe un procedimiento de hidrotratamiento para realizar la hidrodesoxigenación bajo una presión de 5 a 10 MPa y una temperatura de 300 a 600°C, seguida de una etapa de isomerización bajo una presión de 2 a 10 MPa y una temperatura de 300 a 400°C.

Finalmente, la patente EP 1.693.432 describe un procedimiento que permite la hidroconversión de una mezcla de aceites vegetales (de un 1% a un 75% en vol.) y de hidrocarburos (de un 99% a un 25% en vol.) en un solo reactor de hidrotratamiento, bajo una presión de 4 MPa a 10 MPa, con un lecho catalítico de tipo NiMo o CoMo, operado a una temperatura comprendida entre 320°C y 400°C. El interés de esta aproximación es la ganancia en términos de índice de cetano y de disminución de densidad aportados por la mezcla con el aceite vegetal con respecto a las propiedades obtenidas por tratamiento directo de la base de petróleo. Además, la mezcla de las cargas hidrocarbonadas con los aceites vegetales permite mejorar las propiedades en frío de los efluentes obtenidos con respecto a los que se obtendrían por un tratamiento de los aceites vegetales solos. Los catalizadores de hidrotratamiento utilizados son sulfuros de metales de transición del grupo VIB promovidos por metales del grupo VIII. La presencia de compuestos procedentes de una fracción del petróleo no desulfurada permite asegurar una presión parcial de H_2S superior a la presión parcial mínima necesaria para la estabilidad del catalizador.

El inconveniente de este procedimiento radica en la realización de una sola etapa para el cotratamiento del aceite vegetal y de la base del petróleo. En efecto, esto es limitante para las operaciones óptimas de los catalizadores de hidrotratamiento, que deben operar las reacciones de descarboxilación-descarbonilación y de hidrodesoxigenación y de hidrodesulfuración simultáneamente. Ahora bien, las condiciones operativas que permiten favorecer las reacciones de descarboxilación y descarbonilación y un menor consumo de hidrógeno con respecto a la hidrodesoxigenación son más suaves que las necesarias para obtener las especificaciones deseadas en cuanto a azufre efluente.

Además, la actividad y la estabilidad del catalizador tal como se utiliza en esta patente están penalizadas por la formación de los coproductos de las reacciones de hidrodesoxigenación y de descarboxilación y/o descarbonilación, que son, respectivamente, el agua y el CO y/o el CO_2. Estas moléculas son, en efecto, bien conocidas por el experto

en la técnica por su efecto, respectivamente, de desactivación y de inhibición sobre los catalizadores de hidrotratamiento (EE.UU. 2003/0221994).

Sería, pues, interesante poder librarse de estos coproductos para permitir una mejor actividad del catalizador limitando la presencia de inhibidores y una mayor duración de ciclo de la unidad (estabilidad del catalizador limitando los efectos nefastos debidos a la presencia de agua). El cotratamiento de la base del petróleo y del aceite vegetal conduce, pues, al envejecimiento rápido de los catalizadores y a una degradación de los rendimientos de hidrodesulfuración de los catalizadores. En particular, no se hace mención en esta patente al rendimiento de hidrodesulfuración del procedimiento y a la calidad de los productos formados con respecto al conjunto de las especificaciones de uso de los carburantes de gasóleo. Teniendo en cuenta el coste de las operaciones de carga y descarga, el precio de las materias primas de los catalizadores y su reciclaje, parece importante para los refinadores maximizar la duración de ciclo de la unidad y, por consiguiente, el tiempo de vida del catalizador de hidrotratamiento, lo que permite obtener gasóleos según las especificaciones.

La orientación del mecanismo de transformación de los aceites vegetales (vía hidrodesoxigenación o vía descarboxilación/descarbonilación) resulta difícil en las condiciones operativas requeridas para realizar la hidrodesulfuración de la base de gasóleo. Ahora bien, esta orientación es muy importante en términos de consumo de hidrógeno. En efecto, no es ajeno al experto en la técnica que el consumo de hidrógeno constituye un parámetro crítico, teniendo en cuenta su baja disponibilidad en las refinerías. Es, pues, importante minimizar su consumo. El hecho de que las condiciones operativas óptimas difieran para las reacciones buscadas es, por lo tanto, muy limitante en el caso del cotratamiento de los aceites vegetales y del petróleo realizado en una sola etapa.

Existe, pues, una gran necesidad industrial y medioambiental de mejorar las condiciones de cotratamiento de aceites de origen vegetal o animal y de bases del petróleo con el fin de producir carburantes de gasóleo.

La utilización de una extracción intermedia entre dos secciones de reacción está especialmente descrita en la solicitud de patente WO 2003/044131A1 depositada a nombre de la Solicitante. En este procedimiento, se introduce el hidrógeno en exceso en el primer reactor de hidrotratamiento para convertir en H_2S la mayor parte de los compuestos azufrados contenidos en la carga. Tras separación y rectificación, solo se envía la parte líquida que tiene una cantidad limitada de azufre a la segunda unidad de hidrotratamiento. El interés de este procedimiento es, pues, limitar el efecto de inhibición debido a la presencia de H_2S en el segundo lecho catalítico. El primer reactor realiza la mayor parte de la conversión, mientras que el segundo actúa como reactor de acabado. La introducción de un segundo reactor y de una extracción intermedia no permite, por lo tanto, efectuar reacciones diferentes en las unidades y no ocasiona una reducción del consumo de hidrógeno.

Resumen de la invención

La invención se relaciona con un procedimiento de hidrotratamiento según la reivindicación 1 que utiliza dos unidades (HDT1 y HDS2) en serie con una extracción intermedia (103) que permite cotratar una mezcla formada por un 1 a un 99% en vol. de aceites de origen vegetal o animal y por un 99% a un 1% en vol. de bases del petróleo procedentes de la destilación o de una unidad de conversión con objeto de producir bases carburantes de gasóleo directamente según las especificaciones, especialmente en términos de contenido en azufre, densidad y propiedades de resistencia en frío.

Ventajosamente, la realización del procedimiento de la presente invención permite reducir el coste del tratamiento de los aceites de origen vegetal o animal para la obtención de gasóleos según las especificaciones con respecto a una unidad específicamente dedicada a este tipo de aceites, como por Ejemplo una unidad de transesterificación, incorporando su tratamiento en un esquema de refinería existente con una unidad de hidrodesulfuración existente (HDS2), limitando el consumo de hidrógeno con respecto a un esquema de cotratamiento de la mezcla en una sola etapa.

Igualmente permite la utilización de una gama más amplia de aceites de origen vegetal o animal.

La actividad y la estabilidad del catalizador de hidrotratamiento de los destilados utilizado en la unidad de hidrodesulfuración (HDS2) mejoran gracias a la utilización de una nueva unidad de pretratamiento (HDT1) de la mezcla de aceites de origen vegetal o animal y de la fracción del petróleo secuencia arriba de la unidad de hidrodesulfuración, así como de una extracción intermedia (103).

Descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un esquema de procedimiento conforme a la invención.

La Figura 2 representa la variación del índice de cetano calculado en función del contenido en aceites vegetales en

comezcla con un gasóleo petrolero para diferentes aceites.

La Figura 3 representa el aumento en el índice de cetano en función de la proporción y del tipo de aceite vegetal introducido en la mezcla.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de hidrotratamiento que utiliza dos unidades HDT1 y HDS2 en serie con una extracción intermedia con el fin de cotratar una carga constituida por una mezcla que consta de un 1 a un 99% en volumen de aceites de origen vegetal o animal y de un 99 a un 1% en volumen de bases del petróleo (respectivamente). El producto obtenido tras el cotratamiento responde al menos a las especificaciones de azufre de 2005 impuestas y, por lo tanto, contiene menos de 50 mg/kg de azufre, preferentemente menos de 10 mg/kg de azufre: puede utilizarse directamente como base carburante de gasóleo.

Ventajosamente, la mezcla está constituida por un 1 a un 50% de aceites de origen animal o vegetal y por un 99 a un 50% de bases del petróleo.

Durante el hidrotratamiento (HDT), las reacciones sufridas por la carga son las siguientes:

- la reacción de descarbonilación representa el conjunto de las reacciones que permiten eliminar un oxígeno y un carbono de un grupo carboxílico, para formar monóxido de carbono;

- la reacción de descarboxilación representa el conjunto de las reacciones que permiten eliminar un grupo carboxilo de un grupo carboxílico, para formar dióxido de carbono;

- la reacción de hidrodesoxigenación corresponde a las reacciones que dan lugar a la formación de agua en presencia de hidrógeno.

Por hidrodesulfuración (HDS), se designan las reacciones que permiten eliminar el azufre de la carga petrolera con producción de H_2S.

Por hidrodesnitrogenación (HDN), se designan las reacciones que permiten eliminar el nitrógeno de la carga petrolera con producción de NH_3.

Cada etapa puede incluir uno o más reactores y una o más zonas (o lechos) catalíticas(os) y utilizar catalizadores idénticos o diferentes. Es así posible adaptar las condiciones de tratamiento en cada una de las unidades y/o zonas. Así, el hidrotratamiento de la mezcla de aceites de origen vegetal o animal y de hidrocarburos puede efectuarse a más baja temperatura y a menor presión que la hidrodesulfuración última.

Otro interés del procedimiento según la invención es ofrecer una ganancia económica con respecto a los procedimientos que operan en una sola etapa (condiciones de hidrotratamiento suaves, eliminación de los inhibidores de hidrodesulfuración profunda), así como una mayor libertad de operación del procedimiento en términos de asociación del sistema catalítico para el primer y segundo lechos.

En particular, se puede controlar la orientación del mecanismo de transformación de los aceites de origen vegetal o animal durante la primera etapa de hidrotratamiento HDT_1: se puede hacer esta transformación ya sea por la vía de hidrodesoxigenación, fuertemente consumidora de hidrógeno, ya sea por la vía de descarboxilación y/o descarbonilación. Esta orientación es, pues, importante no sólo en términos de consumo de hidrógeno, sino también en términos de CO_2 producido. En efecto, en el marco del mejor respeto al medio ambiente, en adelante se deben restringir las emisiones de CO_2.

La extracción intermedia (103) permite librarse de la presencia de monóxido de carbono (CO), de dióxido de carbono (CO_2) y de agua (H_2O), procedentes del hidrotratamiento de los triglicéridos que constituyen el aceite de origen vegetal o animal en el primer lecho catalítico (HDT1), antes de la etapa de desulfuración última (HDS2). Al ser conocidos estos compuestos por sus efectos de desactivación y/o inhibición, la extracción permite obtener una mejor actividad del catalizador utilizado durante la etapa de desulfuración HDS2. Además, la presencia de estos compuestos, por efecto de dilución, disminuía la presión parcial de hidrógeno de la unidad HDT1 con respecto a lo que habría podido ser sin las reacciones de descarbonilación, descarboxilación e hidrodesoxigenación. La extracción intermedia permite, pues, no penalizar la actividad y la estabilidad del catalizador de la unidad de HDS2 sobre este punto. Finalmente, esta segunda etapa resulta así tanto más facilitada cuanto que la extracción permite igualmente eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el amoníaco (NH_3), también formados por la primera etapa de hidrotratamiento de la carga, en el curso de la cual tienen lugar reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación y luego hidrodesnitrogenación de los compuestos procedentes del aceite del petróleo.

La razón inicial entre el aceite de origen vegetal o animal y la base del petróleo es establecida por el explotador con el fin de conseguir, tras la segunda etapa, un carburante según las especificaciones de uso en función de los contenidos en azufre contemplados y de las propiedades de uso, combinando la ganancia en términos de índice de cetano y de disminución de la densidad y la degradación de la resistencia en frío.

Finalmente, el procedimiento según la invención ofrece la eventual posibilidad, con el fin de limitar la inhibición del sistema catalítico en la primera etapa HDT1 generada por la producción de CO, de operar el primer reactor a contracorriente para la introducción de hidrógeno. En efecto, siendo el procedimiento en lecho fijo, existe un gradiente de concentración de los gases producidos hacia la parte baja del reactor. La introducción de hidrógeno a contracorriente permite, por una parte, la dilución de estos venenos, y, por otra, una mejor actividad del catalizador, aumentando la razón H_2/HC en el lugar donde la concentración de inhibidores es más importante.

Las cargas utilizadas por una parte están compuestas por cuerpos grasos, por lo que corresponden a una substancia natural o elaborada, de origen animal o vegetal, que contiene principalmente triglicéridos. Esto reagrupa esencialmente los aceites procedentes de recursos renovables, tales como las grasas y los aceites que provienen de recursos vegetales y animales (como la manteca de cerdo, el sebo, las grasas de aves de corral, las grasas de hueso, los aceites de pescado y las materias grasas de origen lácteo), así como los compuestos y las mezclas que derivan de ellos, como los ácidos grasos o los ésteres de alquilo y de ácidos grasos. Los productos procedentes del reciclaje de las grasas animales y de los aceites vegetales de la industria alimentaria son también utilizables, puros o en mezclas con otras clases de constituyentes anteriormente descritas.

Las cargas preferidas son los aceites vegetales procedentes de las semillas oleaginosas, como los aceites de colza, de colza erúcica, de soja, de girasol, de palma, de copra, de palmiste, de cacahuete, de oliva, de maíz, de manteca de cacao, de nuez y de lino, así como de cualquier otro vegetal. Estos aceites vegetales están constituidos muy mayoritariamente por ácidos grasos en forma de triglicéridos (generalmente en más de un 97% en peso), que tienen largas cadenas de alquilos que varían de 8 a 24 átomos de carbono, como los ácidos grasos butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico, araquídico, gadoleico, eicosapentaenoico (EPA), behénico, erúcico, docosahexaeoico (DHA) y lignocérico.

Los derivados de sales de ácidos grasos, de ésteres de alquilos de ácidos grasos o de ácidos grasos libres que pueden ser producidos por hidrólisis, por fraccionamiento o por transesterificación, por Ejemplo triglicéridos o mezclas de estos aceites y de sus derivados, entran igualmente en la definición de la carga de "aceite de origen vegetal o animal" en el sentido de la presente invención.

Las cargas particularmente preferidas son los aceites vegetales de colza, de colza erúcica, de soja, de girasol o de girasol oleico (ácidos grasos C_{18} mayoritarios), de palma (ácidos grasos C_{16} mayoritarios) y de copra y de palmiste (ácidos grasos C_{12}-C_{14} mayoritarios), o mezclas de estos aceites y de sus derivados.

Por otra parte, la carga hidrocarbonada típica del procedimiento según la invención es una carga de destilados medios. En el sentido de la presente descripción, el término destilado medio designa fracciones hidrocarbonadas que tienen su punto de ebullición en la gama de aproximadamente 130°C a aproximadamente 410°C, generalmente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 375°C, y por Ejemplo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 370°C. Una carga de destilado medio puede igualmente incluir una fracción de gasóleo o diésel, o ser designada por una de estas denominaciones. Los gasóleos de destilación directa o procedentes del craqueo catalítico (LCO) o de otro procedimiento de conversión (coquización, viscorreducción, hidroconversión de residuos...) constituyen una parte de las cargas típicas del procedimiento según la invención.

Condiciones operativas

Unidad 1: Hidroconversión suave de los aceites de origen vegetal o animal en comezcla con el aceite del petróleo

Las condiciones operativas aplicadas en el procedimiento según la invención son las siguientes: una temperatura de 180 a 360°C (preferiblemente entre 190 y 350°C), una presión total de 0,5 a 20 MPa (preferiblemente entre 1 y 10 MPa), una velocidad volúmica horaria (definida como el caudal de volumen de gas/volumen de catalizador) de 0,1 a 20 h^{-1} (preferiblemente entre 0,2 y 5 h^{-1}) y una razón hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medido en las condiciones normales de temperatura y de presión, por volumen de carga líquida generalmente de 50 Nl/l a 2.000 Nl/l. Este hidrógeno puede eventualmente estar constituido en una proporción que varía del 100 al 1% en volumen del hidrógeno de reciclaje procedente de la unidad de hidrodesulfuración.

Unidad 2: Hidrodesulfuración profunda

Las condiciones operativas aplicadas en estos procedimientos son habitualmente las siguientes: una temperatura de 180 a 450°C (preferiblemente entre 250 y 440°C), una presión total de 0,5 a 30 MPa (preferiblemente entre 1 y 25

MPa), una velocidad volúmica horaria de 0,1 a 20 h^{-1} (preferiblemente entre 0,2 y 4 h^{-1}) y una razón hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medido en las condiciones normales de temperatura y de presión, por volumen de carga líquida generalmente de 50 Nl/l a 2.000 Nl/l.

El precalentamiento de la carga que contiene al menos la carga hidrocarbonada puede ser realizado por cualquier medio conocido por el experto en la materia antes de su introducción en la unidad de hidrotratamiento HDT1. Sin limitar el alcance de la invención, se puede mencionar el empleo de intercambiadores de calor y/o de un horno de precalentamiento.

La mezcla entre el aceite vegetal o animal y la carga petrolera puede ocurrir en diferentes lugares del esquema del procedimiento.

Una primera posibilidad consiste en inyectar el aceite vegetal o animal tras precalentamiento de la fracción del petróleo por paso en presencia de hidrógeno por un intercambiador de carga-efluente y luego en un horno de precalentamiento.

Un segundo método consiste en mezclar la fracción del petróleo y la carga constituida por aceite vegetal en presencia de hidrógeno tras precalentamiento de la fracción del petróleo por paso por un intercambiador de carga-efluente procedente de la primera unidad HDT1. En este caso, puede completarse eventualmente la mezcla de las cargas petroleras y de los aceites por paso por un horno de precalentamiento.

Finalmente, la mezcla entre el aceite vegetal o animal y la fracción del petróleo puede ocurrir en presencia de hidrógeno antes del calentamiento, en cuyo caso la mezcla ve aumentada su temperatura primeramente por paso por un intercambiador de carga-efluente y luego eventualmente por un horno de precalentamiento.

La mezcla de las cargas puede igualmente ser realizada previamente a la introducción del hidrógeno o a posteriori. Preferiblemente, la mezcla del aceite vegetal o animal con la fracción hidrocarbonada ocurre en presencia de hidrógeno, ya sea antes del intercambiador de carga-efluente, antes del horno de precalentamiento o antes de la entrada en el reactor. Muy preferiblemente, la mezcla del aceite vegetal con la fracción hidrocarbonada ocurre en presencia de hidrógeno tras elevación de la temperatura de la carga petrolera por al menos una etapa de calentamiento.

Conforme a la invención, la unidad HDS2 opera en condiciones más severas que la unidad HDT1. Es, pues, necesario tener después del extractor un equipo que permita elevar la temperatura de los productos procedentes del extractor. Se puede hacer esto por medio de diferentes equipos bien conocidos por el experto en la materia, como intercambiadores de carga-efluente o un horno de precalentamiento.

El procedimiento según la invención será descrito con respecto a la Figura 1, que representa un esquema de procedimientos. En este esquema, no se representan las etapas de precalentamiento de las cargas.

Se mezcla la carga de aceite de origen vegetal o animal (1) con la fracción del petróleo (2). Se introduce la mezcla por el conducto (101) a la primera unidad de tratamiento HDT1 (102). Se envía entonces directamente el efluente que sale a un extractor intermedio (103). El conducto (104) permite eliminar los coproductos (3) obtenidos como resultado de las diferentes reacciones durante el hidrotratamiento realizado en las condiciones operativas suaves (H_2O, CO y/o CO_2, así como H_2S y NH_3). El efluente recuperado tras la extracción es enviado por el conducto (105) a la segunda unidad de hidrotratamiento HDS2 (106), en la cual tiene lugar la hidrodesulfuración profunda. A la salida de esta unidad, se recupera una base carburante de gasóleo (4) según las especificaciones.

Una especificación importante de un carburante diésel precisado en la norma de especificación EN590 es el valor de índice de cetano de 51 según la norma ASTM D613, que representa las propiedades de autoencendido del carburante en modo de funcionamiento del motor.

Este parámetro muestra muy claramente el interés de este procedimiento, que proporciona un aumento muy notable del índice de cetano gracias al cotratamiento en mezcla de una base del petróleo y de un aceite vegetal, en función de la naturaleza del aceite vegetal y de la base del petróleo.

Además, se obtiene el beneficio del procedimiento incluso con adiciones reducidas de aceites vegetales.

El aumento del índice de cetano depende íntimamente de la estabilidad de la primera etapa de hidrotratamiento: hay que evitar el fenómeno de craqueo con el fin de conservar derivados parafínicos que tengan largas cadenas de alquilos.

Catalizadores:

Los catalizadores de hidrotratamiento utilizados en el marco de la invención incluyen generalmente al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. Las formulaciones más corrientes son de tipo cobalto-molibdeno (CoMo), níquel-molibdeno (NiMo) y níquel-tungsteno (NiW).

Estos catalizadores pueden también estar dopados gracias a compuestos como el fósforo, el boro y/o el flúor. Pueden presentarse en forma másica o en estado soportado. En este último caso, la matriz porosa es generalmente un óxido amorfo o mal cristalizado, incluso cristalizado.

A modo de ejemplo, sin limitar el alcance de la invención, los soportes son típicamente la alúmina, el carbón activo, el carburo de silicio o el óxido de titanio.

Tras su preparación, dichos catalizadores se presentan frecuentemente en forma de oxihidróxido o de óxido según que se utilice un catalizador secado (contenido en volátiles >15% en peso para una temperatura de 550°C) o un catalizador calcinado (contenido en volátiles ≤15% en peso para una temperatura de 550°C).

Al ser su forma activa y estable para los procedimientos de hidrotratamiento la forma sulfurada, estos catalizadores deben sufrir una etapa de sulfuración. Ésta puede ser realizada en la propia unidad de hidrotratamiento (se habla entonces de sulfuración *in situ*) o previamente a la carga del catalizador en la unidad (se habla entonces de sulfuración *ex situ*).

Para las dos unidades, se sulfura el catalizador después o antes de cargarlo en la unidad considerada por cualquier método conocido por el experto en la materia, ya se trate de una sulfuración en fase gaseosa o en fase líquida, con ayuda de un agente sulfurante incorporado a la carga. Preferiblemente, se sulfura el catalizador *in situ* en fase líquida.

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes precisan la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

Ejemplo 1: Procedimiento de hidrotratamiento en una etapa de una mezcla constituida por aceites vegetales y por una fracción del petróleo (no conforme a la invención)

Se realizó el cotratamiento de una mezcla constituida por un gasóleo de destilación directa y por un aceite de colza en una unidad isotérmica en lecho fijo de tipo corriente descendente que contenía 50 cc de catalizador de tipo $CoMo/Al_2O_3$ en carga densa.

La carga petrolera utilizada es un gasóleo de destilación directa procedente de crudo de Oriente Medio cuyas características son las siguientes:

- Densidad a 15°C: 0,8522
- Azufre: 1,35% en peso
- Nitrógeno 126 mg/kg
- Destilación simulada:
- PI: 155°C
- 10% en peso: 247°C
- 50% en peso: 315°C
- 90% en peso: 392°C
- PF: 444°C

Tras sulfuración *in situ* a 350°C en la unidad bajo presión realizada añadiendo un 2% en peso de disulfuro de dimetilo a la carga de gasóleo utilizada, se llevó luego a cabo el hidrotratamiento durante 140 h en las condiciones operativas siguientes:

- Presión total (MPa rel): 4 MPa
- Temperatura (°C): 350
- H_2/HC (Nl/l): 320
- VVH (h^{-1}): 1,6

En la Tabla 1 se dan las propiedades de los efluentes obtenidos.

Se modificó luego la carga de ensayo, para obtener una carga mixta que contenía un 5% en peso de aceite de colza. Se constata que la densidad de los productos es más baja que la obtenida con una carga petrolera a la que no se añadió un aceite vegetal. Los contenidos en azufre de los efluentes resultan también enormemente afectados por la presencia de un 5% en peso de aceite de colza en la carga hidrocarbonada, ya que el contenido en azufre del efluente pasa de 76 mg/kg a 400 mg/kg. Ello corresponde a una desactivación de 13°C, lo que significa que, en presencia de un 5% en peso de aceite de colza en la carga, habría que operar la unidad 13°C por encima para tener el contenido en azufre de los efluentes de 76 mg/kg. Esta tendencia se confirma cuando se aumenta la proporción "aceite de colza/gasóleo de destilación directa" de la carga. En efecto, como muestra la Tabla 1, para un 15% en peso de aceite de colza en la carga, el contenido en azufre de los efluentes es de 582 mg/kg, lo que corresponde a una desactivación de 16°C.

Así, el cotratamiento de un gasóleo de destilación directa con un aceite vegetal es altamente penalizante para la actividad del catalizador de hidrotratamiento y para la obtención de las especificaciones de azufre requeridas.

Se aplica la misma observación para los contenidos en nitrógeno de los efluentes.

Por otro lado, se midió el consumo de hidrógeno para el cotratamiento en una sola etapa de gasóleo de destilación directa y para una mezcla en proporción variable de aceite de colza. Como muestra la Tabla 1, el consumo de hidrógeno aumenta en aproximadamente un 35% con respecto al consumo de hidrógeno para un hidrotratamiento de gasóleo de destilación directa. Este aumento se debe principalmente al hecho de que, en estas condiciones operativas, la hidrodesoxigenación resulta favorecida con respecto a las reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación.

El análisis de los productos efluentes muestra que el cotratamiento de gasóleo de destilación directa y de aceite de colza permite obtener efluentes con un índice de cetano más elevado, pero propiedades en frío límite frente a la especificación EN 590 de los gasóleos para carretera (en particular para la temperatura límite de filtrabilidad (TLF), fijada a 0°C). Sin embargo, estas propiedades mejoran enormemente con respecto a las del aceite vegetal de partida (TLF de 20°C aproximadamente) o a las del efluente procedente del hidrotratamiento sólo del aceite vegetal (TLF de 20°C igualmente).

En conclusión, los efluentes obtenidos por el cotratamiento en una sola etapa de un gasóleo de destilación directa con un aceite vegetal presentan altos valores de índice de cetano, pero penalizan el reservorio de gasóleo en relación a las especificaciones de propiedades en frío, necesitándose el empleo de aditivos especiales.

Finalmente, la realización de un punto de retorno con una carga constituida por un 100% de gasóleo de destilación directa permite medir la desactivación del catalizador debido a la utilización de una carga que contiene aceite de colza.

Como muestra la Tabla 1, los contenidos en azufre y nitrógeno en el efluente son más elevados que los obtenidos en el origen sobre esta misma carga. Así, se midió una desactivación del orden de 5°C. Los peores rendimientos del catalizador darían, pues, lugar a un rápido aumento de la temperatura de operación y a la larga a una disminución de la duración del ciclo del catalizador en la unidad.

Tabla 1: Hidrotratamiento en una etapa de una mezcla de aceite de colza y de gasóleo de destilación directa

Carga	Gasóleo de destilación directa puro	Gasóleo de destilación directa en comezcla con el aceite de colza (95/5% en peso)	Gasóleo de destilación directa en comezcla con el aceite de colza (85/15% en peso)	Gasóleo de destilación directa puro (punto de retorno)
Condiciones Edad del catalizador (h)	140	255	404	517
Densidad carga/efluentes (kg/m^3)	853,7/838,0	861,1/836,8	857,2/834,2	853,7/837,8
Azufre carga/efluentes (mg/kg) ΔT HDS (°C)	13500/76 Base	12950/400 -13	11967/582 -16	13500/162 -5
Nitrógeno carga/efluentes (mg/kg)	126/13	116/32	113/37	126/19

Consumo de H_2 (% en peso/carga)	0,43	0,48	0,57	0,40
Cetano carga/efluente	56,6/59,2	55,6/59,1	53,7/60,1	56,6/58,8
Propiedades en frío carga/efluente Temperatura límite de filtrabilidad (°C) Punto de turbidez (°C)	 -3/-2 +2/+1	 -3/-2 +1/+1	 +1/+1 +1/+1	 -3/-2 +2/+2

Ejemplo 2: Procedimiento de tratamiento del aceite vegetal solo

Se realizó el hidrotratamiento de un aceite de colza de calidad grado DNS en una unidad isotérmica compuesta por un lecho fijo de tipo corriente descendente que contenía 50 cc de catalizador de tipo $NiMo/Al_2O_3$ en carga densa.

Las características del gasóleo de destilación directa eran idénticas a las del gasóleo del Ejemplo 1. Tras sulfuración *in situ* realizada a 350°C en la unidad bajo presión por adición de un 2% en peso de disulfuro de dimetilo al gasóleo de destilación directa, se modificó la carga para una carga constituida al 100% por aceite de colza. Se llevó luego a cabo la prueba de hidrotratamiento en las condiciones operativas siguientes durante 150 h:

- Presión total (MPa rel): 4 y 2,5 MPa
- Temperatura (°C): 320, 300, 280
- H_2/HC (Nl/l): 320
- VVH (h^{-1}): 1,6

En la Tabla 2 se da el consumo de hidrógeno, así como la cantidad de CO y CO_2 formados.

Tabla 2: Hidrotratamiento en dos etapas con separación entre etapas de un aceite de colza de calidad grado DNS

Carga	T = 320°C P = 4 MPa	T = 300°C P = 4 MPa	T = 300°C P = 2,5 MPa	T = 280ºC P = 2,5 MPa
Conversión de los triglicéridos (enlace C=O del éster banda IR a 1751 cm^{-1})	100%	100%	100%	<100%
Consumo de H_2 (% en peso/carga)	5,7	4,8	3,7	no medido
Rendimientos (% en peso/carga) CO CO_2 H_2O C_3	 0,4 5,3 12,2 1,5	 0,6 6,4 10,2 1,5	 0,8 7,8 7,5 1,5	no medidos

Se constata durante el hidrotratamiento de una carga compuesta por aceite de colza de calidad DNS a 320°C bajo 4 MPa (no conforme a la invención) que el consumo de hidrógeno es muy elevado, ya que es del 5,7% en peso con respecto a la carga.

Además, la producción de agua representa entre el 7,5 y el 12,2% en peso de la carga según las condiciones operativas, lo que conlleva una aceleración de los fenómenos de fritaje del soporte de los catalizadores de hidrotratamiento, tal como la alúmina.

La disminución de la temperatura a 300°C, así como la disminución de la presión, permiten bajar este consumo al 4,8 y luego al 3,7% en peso, favoreciendo las reacciones de descarboxilación y de descarbonilación con respecto a la reacción de hidrodesoxigenación. Así, parece más ventajoso en caso de que la carga contenga aceites vegetales operar a temperaturas y presiones más bajas que las habitualmente utilizadas en el caso del hidrotratamiento de los gasóleos con el fin de reducir el consumo de hidrógeno del procedimiento.

Ejemplo 3: Análisis de los catalizadores utilizados que han servido en el caso de los Ejemplos 1 y 2

Se analizaron los catalizadores utilizados descritos en el Ejemplo 1 para una carga constituida por una fracción hidrocarbonada que no contiene aceite vegetal, así como para una carga que contiene un 15% de aceite vegetal.

En la Tabla 3 se dan los análisis elementales de estos catalizadores tras lavado con tolueno a reflujo y secado durante 1 h bajo estudio a vacío. Se constata que la introducción de aceite de colza en la carga acelera la coquización del catalizador utilizado y que la razón S/Mo que caracteriza la estabilidad de la fase sulfuro disminuye.

Se acelera, pues, el envejecimiento del catalizador por la presencia del aceite vegetal en comezcla.

Se midió igualmente la superficie específica de estos catalizadores utilizados por el método BET. Se constata que la introducción de aceite de colza en la carga conlleva una disminución de la superficie específica de los catalizadores utilizados.

En la Tabla 3 se dan también las características del catalizador usado descrito en el Ejemplo 2. Se constata que las tendencias observadas durante el hidrotratamiento de una carga que contiene un 15% de aceite de colza se confirman cuando se utiliza una carga constituida por aceite de colza puro. Así, el contenido en carbono del catalizador usado en el Ejemplo 2 es del 4,9% en peso, su razón S/Mo es aún más baja que la de los catalizadores usados en el Ejemplo 1 y la superficie BET es de 141 m^2/g.

Tabla 3: Análisis elementales y superficie específica de los catalizadores utilizados tras el hidrotratamiento de una carga hidrocarbonada, de una carga que contiene un 15% de aceite de colza en una sola etapa y de una carga constituida únicamente por aceite de colza

Ejemplo ilustrado	% en peso de aceite de colza en la mezcla	C (% en peso)	H (% en peso)	S/Mo (razón molar)	S_{BET} ($m^2/9$)
1	0	2,4	1,2	1,87	189
1	15	3,1	1,3	1,64	173
2	100	4,9	1,2	0,73	141

Ejemplo 4: Hidrotratamiento de una mezcla de aceite de colza (calidad DNS) y de gasóleo de destilación atmosférica en dos unidades con separación intermedia (conforme a la invención)

Se realizó el hidrotratamiento de una carga constituida por una mezcla que tenía contenidos variables en aceite de colza en dos etapas. La primera etapa estaba constituida por un hidrotratamiento a 300°C bajo 2,5 MPa sobre un catalizador de NiMo/alúmina (50 cc). Se realizó a continuación una extracción de los efluentes y se envió la carga depurada hacia una segunda unidad piloto dedicada a la hidrodesulfuración profunda. Esta segunda unidad piloto era operada a 350°C bajo 3,3 MPa bajo un catalizador de CoMo (50 cc). En la Tabla 4 se dan las características de los efluentes a la salida de esta segunda unidad piloto.

Tabla 4: Hidrotratamiento en dos etapas de una mezcla de aceite de colza y de gasóleo de destilación directa

Carga	Gasóleo de destilación directa puro	Gasóleo de destilación directa en comezcla con el aceite de colza (95/5% en peso)	Gasóleo de destilación directa en comezcla con el aceite de colza (85/15% en peso)	Gasóleo de destilación directa puro (punto de retorno)
Condiciones Edad del catalizador (h)	130	263	410	513
Densidad carga/efluentes (kg/m^3)	853,7/838,0	861,1/836,8	857,2/834,2	853,7/837,8
Azufre carga/efluentes (mg/kg) ΔT HDS (°C)	13500/6 Base	12950/10 -4	11967/12 -6	13500/7 -3
Nitrógeno carga/efluentes (mg/kg)	126/2	116/4	113/5	126/3
Consumo de H_2 (% en peso/carga)	0,43	0,45	0,47	0,43
Cetano carga/efluente	56,6/59,3	55,6/60,9	53,7/65,3	56,6/57,5
Propiedades en frío carga/efluente Temperatura límite de filtrabilidad (°C) Punto de turbidez (°C)	-3/-2 +2/+1	-3/-2 0/0	-1/0 +0/+1	-3/-2 +2/+2

El análisis de los productos efluentes muestra que el cotratamiento en dos etapas de gasóleo de destilación directa y de aceite de colza permite obtener efluentes con un índice de cetano más elevado (+3% con una razón 95/5; +8,7% con una razón 85/15) comparativamente con el procedimiento en una sola etapa del Ejemplo 1 (no conforme a la invención).

Las propiedades en frío mejoran enormemente con respecto a las del aceite vegetal de partida (TLF de 20°C aproximadamente) o a las del efluente procedente del hidrotratamiento sólo del aceite vegetal (TLF de 20°C igualmente).

En cuanto a los contenidos en azufre del efluente, se constata que, según el procedimiento en dos etapas conforme a la invención, los contenidos en azufre del efluente están por debajo o muy próximos al límite de los 10 mg/kg impuestos para las nuevas especificaciones europeas en 2009. El procedimiento en una etapa del Ejemplo 1 comparativo daba lugar a la obtención de gasóleos con contenidos en azufre en el efluente superiores o iguales a 400 mg/kg.

En conclusión, los efluentes obtenidos por el cotratamiento de un gasóleo de destilación directa con un aceite vegetal con separación en dos etapas constituyen una mejora muy importante con vistas a la integración de los efluentes en el reservorio de gasóleo según las especificaciones de azufre.

Ejemplo 5: Análisis de los catalizadores utilizados que han servido en el caso del Ejemplo 4 (conforme a la invención)

Del mismo modo que antes, se analizaron después del ensayo los catalizadores utilizados en el primer y segundo lechos catalíticos. En la Tabla 5 se dan los valores obtenidos.

Tabla 5: Análisis elemental y superficie específica de los catalizadores usados tras un hidrotratamiento realizado según el procedimiento conforme a la invención

% en peso de aceite de colza en la mezcla	Etapa de origen del catalizador	C (% en peso)	H (% en peso)	S/Mo (razón molar)	S_{BET} (m^2/g)
0	1	2,4	1,2	1,87	185
0	2	2,1	1,0	1,93	187
5	1	2,6	1,3	1,82	179
5	2	2,4	1,3	1,86	187
15	1	3,1	1,3	1,72	173
15	2	2,4	1,2	1,83	185

Por comparación con el Ejemplo 3, se constata que el cotratamiento de la mezcla constituida por la fracción hidrocarbonada y por el aceite vegetal da lugar a una razón molar S/Mo más próxima a la estequiometría del compuesto MoS_2, lo que muestra que el aceite vegetal puro desestabiliza la fase activa y, por lo tanto, la estabilidad y el tiempo de vida del catalizador de sulfuro.

Por otra parte, por comparación entre los catalizadores utilizados en la etapa 1 y en la etapa 2, se constata que el catalizador de hidrodesulfuración última (etapa 2) es preservado por el procedimiento según la invención, lo que permitirá la obtención de contenidos en azufre en el efluente conforme a las especificaciones por una parte y asegurará, por otra, una mayor duración de ciclo con el mismo catalizador, limitando el consumo de hidrógeno.

Ejemplo 6: Hidrotratamiento de una mezcla constituida por aceite de palma y por gasóleo de destilación atmosférica en dos unidades con separación intermedia (conforme a la invención)

Se realizó igualmente el hidrotratamiento de una mezcla de gasóleo y aceite de palma con la misma carga y en las mismas condiciones que las del Ejemplo 4, conforme a la invención.

En la Figura 3 se dan los resultados obtenidos en términos de índice de cetano. Las ganancias obtenidas guardan conformidad con las ganancias calculadas a partir de las correlaciones de índices de cetano de los aceites vegetales dadas en la Figura 2 y confirman la ventaja en términos de índice de cetano del procedimiento según la invención, que permite igualmente limitar la desactivación del catalizador y el consumo de hidrógeno con respecto a los procedimientos de hidrotratamiento de aceites vegetales solos o en una sola etapa en comezcla con una carga hidrocarbonada de tipo gasóleo.

Ejemplo 7 (comparativo): Hidrotratamiento de una mezcla de aceite de colza (calidad DNS) y de gasóleo de destilación atmosférica en dos unidades con separación intermedia en las condiciones descritas en la técnica

anterior (EP 1.693.432)

Se realizó el hidrotratamiento de una carga constituida por una mezcla que tenía contenidos variables en aceite de colza de calidad DNS en dos etapas. La primera etapa estaba constituida por un hidrotratamiento a 350°C bajo 10 MPa sobre un catalizador de CoMo/alúmina (50 cc). Se realizó a continuación una extracción de los efluentes y se envió el efluente extraído hacia una segunda unidad piloto dedicada a la hidrodesulfuración profunda. Esta segunda unidad piloto era operada a 350°C bajo 7 MPa sobre un catalizador de CoMo (50 cc). En la Tabla 6 se dan las características de los efluentes a la salida de esta segunda unidad piloto, así como los consumos globales de hidrógeno.

Tabla 6: Hidrotratamiento en dos etapas de una mezcla de aceite de colza y de gasóleo de destilación directa en las condiciones de la técnica anterior

Carga	Gasóleo de destilación directa puro	Gasóleo de destilación directa en comezcla con el aceite de colza (95/5% en peso)	Gasóleo de destilación directa en comezcla con el aceite de colza (85/15% en peso)	Gasóleo de destilación directa puro (punto de retorno)
Condiciones Edad del catalizador (h)	150	263	410	513
Densidad carga/efluentes (kg/m^3)	853,7/838,5	861,1/837,1	857,2/834,5	853,7/837,8
Azufre carga/efluentes (mg/kg) ΔT HDS (°C)	13500/no medible Base	12950/no medible	11967/2	13500/98 -22°C
Consumo de H_2 (% en peso/carga)	0,44	0,72	1,29	0,43
Cetano carga/efluente	56,6/59,5	55,6/60,3	53,7/62,7	56,6/56

Se midió el consumo de hidrógeno para el cotratamiento en dos etapas con extracción de gasóleo de destilación directa y para una mezcla en proporción variable de aceite de colza en las condiciones descritas en la solicitud de patente EP 1.693.432, y se da éste en la Tabla 6: esta asociación genera consumos de hidrógeno más elevados (+173% en el caso de una mezcla (85/15% en peso)) en comparación con el Ejemplo 4 (conforme a la invención) debido a condiciones de hidrotratamiento demasiado severas en la primera etapa. Este aumento se debe principalmente al hecho de que, en estas condiciones operativas, la hidrodesoxigenación resulta favorecida con respecto a las reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación.

Los contenidos en azufre de los efluentes son muy bajos en estas condiciones en el caso de un gasóleo de destilación directa (valor no medible). Esto revela una presión parcial de H_2S muy insuficiente en el segundo reactor de hidrotratamiento tras la extracción, lo que induce una rápida degradación de la fase metálica y su desactivación, como muestran los valores obtenidos para el punto de retorno (22°C de desactivación). Además, el aumento del contenido en aceites vegetales no induce degradación del rendimiento de la HDS, teniendo en cuenta las condiciones operativas muy severas y la eliminación de los subproductos de reacción como el CO durante la extracción intermedia, en comparación con el Ejemplo 1 (no conforme a la invención).

Los efluentes presentan globalmente índices de cetano más elevados en comparación con el procedimiento en una sola etapa del Ejemplo 1 (no conforme a la invención), pero más bajos que los del Ejemplo 4 (conforme a la invención), gracias a la selectividad de la reacción de transformación de los triglicéridos.

En conclusión, los efluentes obtenidos por el cotratamiento en dos etapas de un gasóleo de destilación directa con un aceite vegetal en las condiciones descritas en la técnica anterior penalizan al refinador debido al consumo muy importante de hidrógeno y a la ganancia más modesta producida en cuanto a propiedades, como el cetano, en comparación con el Ejemplo 4 conforme a la invención. Esto se explica por condiciones demasiado severas en el hidrotratamiento en la primera etapa, que inducen reacciones de hidrodesoxigenación, y por una presión de H_2S insuficiente durante la segunda etapa de hidrotratamiento.

Al haber trabajado el catalizador durante la etapa 2 en ausencia de azufre (desulfuración total durante la primera etapa), su desactivación es muy importante (véase la Tabla 7):

Tabla 7: Análisis elemental y superficie específica de los catalizadores usados tras el punto de retorno después de un hidrotratamiento realizado en función del procedimiento utilizado

	C (% en peso)	H (% en peso)	S/Mo (razón molar)	S_{BET} (m^2/g)
1 etapa	2,4	1,2	1,87	189
2 etapas según la invención (Ejemplo 4)	3,1	1,3	1,7	160
2 etapas según condiciones de la técnica anterior (EP 1.693.432) 350°C	6,2	1,2	0,4	140

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrotratamiento en cotratamiento de una carga constituida por una mezcla formada por un 1 a un 99% en volumen de aceite de origen vegetal o animal y por un 99 a un 1% en volumen de una fracción del petróleo que permite obtener una base carburante que al menos contiene menos de 50 mg/kg de azufre, consistente en:

a) una primera etapa de hidrotratamiento en una unidad HDT1 en lecho fijo por medio de al menos un catalizador que incluye al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, a una temperatura de 190 a 350°C, una presión total de 1 a 10 MPa y una velocidad espacial horaria de 0,2 a 5 h^{-1} y en presencia de 50 a 2.000 Nl de hidrógeno por litro de carga;
b) una etapa de extracción intermedia que permite eliminar el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono (CO_2), el agua (H_2O), el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el amoníaco (NH_3) formados durante la primera etapa de hidrotratamiento;
c) una segunda etapa de hidrotratamiento en una unidad HDS2, que opera en condiciones más severas que la unidad HDT1, en lecho fijo por medio de al menos un catalizador que incluye al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, a una temperatura de 250 a 440°C, una presión total de 1 a 25 MPa y una velocidad espacial horaria de 0,2 a 4 h^{-1} y en presencia de 50 a 2.000 Nl de hidrógeno por litro de carga.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se introduce el hidrógeno a contracorriente en la unidad HDT1.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, según el cual cada etapa comprende uno o más reactores y/o uno o más lechos catalíticos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicha mezcla que se ha de cotratar está constituida por un 1 a un 50% de aceite de origen vegetal o animal y por un 99 a un 50% de fracción del petróleo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho aceite es un aceite vegetal constituido mayoritariamente por ácidos grasos en forma de triglicéridos que tienen largas cadenas de alquilos de 8 a 24 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el aceite vegetal es seleccionado entre el aceite de colza, de colza erúcica, de soja, de girasol o de girasol oleico, de palma, de copra y de palmiste, o una mezcla de estos aceites y de sus derivados.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la fracción del petróleo es una fracción hidrocarbonada cuyo punto de ebullición está comprendido entre 130°C y 410°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual la fracción hidrocarbonada incluye una fracción de gasóleo o diésel.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual la fracción de gasóleo procede de destilación directa, del craqueo catalítico o de un procedimiento de conversión, tal como la coquización, la viscorreducción o la hidroconversión de residuos.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el catalizador tiene una formulación de tipo cobalto-molibdeno (CoMo), níquel-molibdeno (NiMo) o níquel-tungsteno (NiW).

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el catalizador incluye además fósforo, boro y/o flúor.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, según el cual cada etapa de reacción utiliza un catalizador idéntico o diferente.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se mezcla el aceite con la fracción del petróleo tras precalentamiento de dicha fracción del petróleo en presencia de hidrógeno por paso a un intercambiador de calor carga/efluente y luego a un horno de precalentamiento.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se mezcla el aceite con la fracción del petróleo en presencia de hidrógeno tras precalentamiento de dicha fracción del petróleo por paso a un intercambiador de calor carga/efluente, pasando luego la mezcla obtenida eventualmente a un horno de precalentamiento.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se mezcla el aceite con la fracción del petróleo en presencia de hidrógeno antes del precalentamiento.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el cual se precalienta la mezcla obtenida por paso a un intercambiador de calor carga/efluente y luego eventualmente a un horno de precalentamiento.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se realiza la mezcla del aceite y de la fracción hidrocarbonada previamente a la introducción de hidrógeno.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, en el cual se realiza la mezcla del aceite de origen vegetal o animal y de la fracción hidrocarbonada en presencia de hidrógeno.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el hidrógeno introducido en la etapa a) está constituido en una proporción que varía del 1 al 100% en volumen por el hidrógeno de reciclaje procedente de la unidad de hidrodesulfuración HDS2.

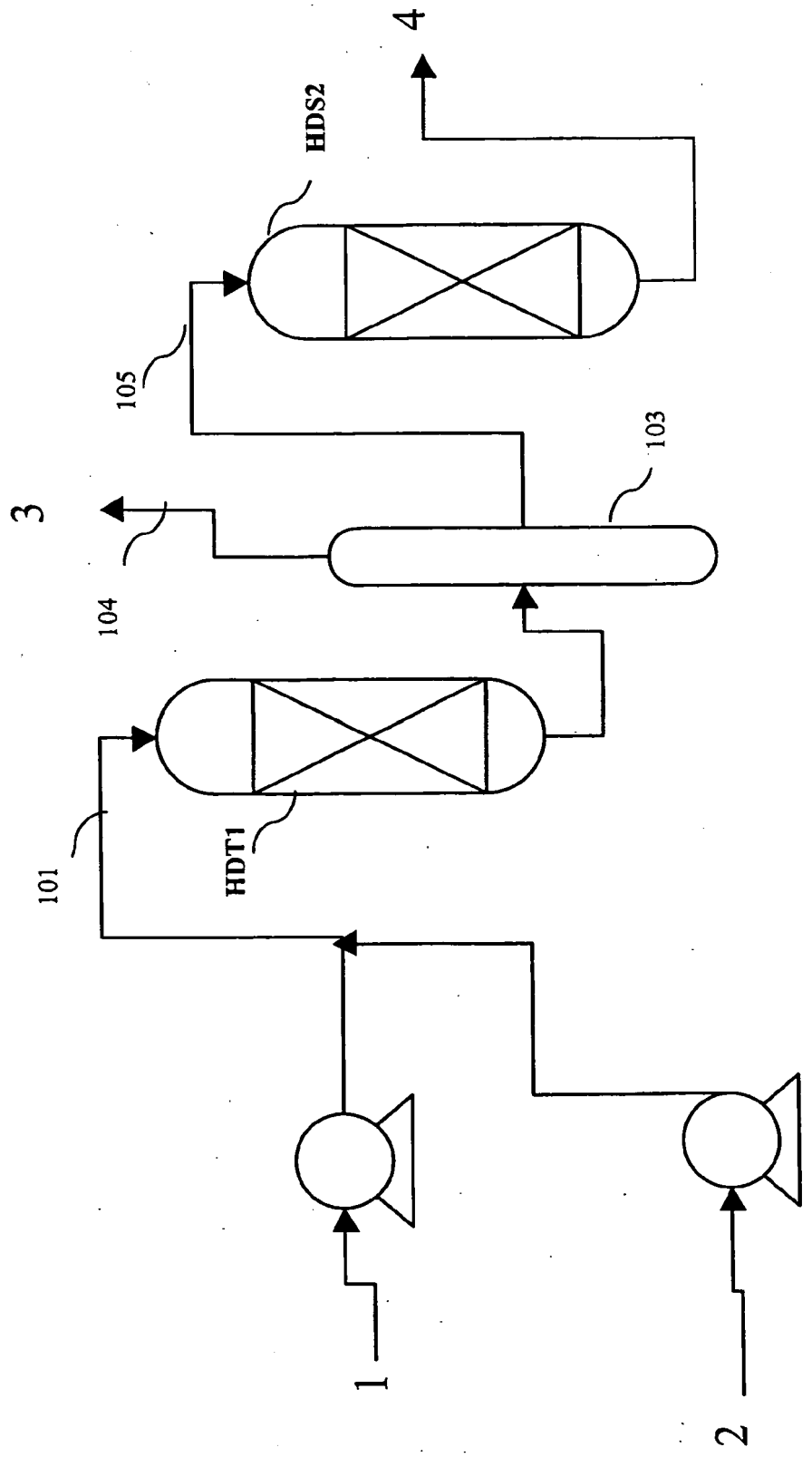

Figura 1

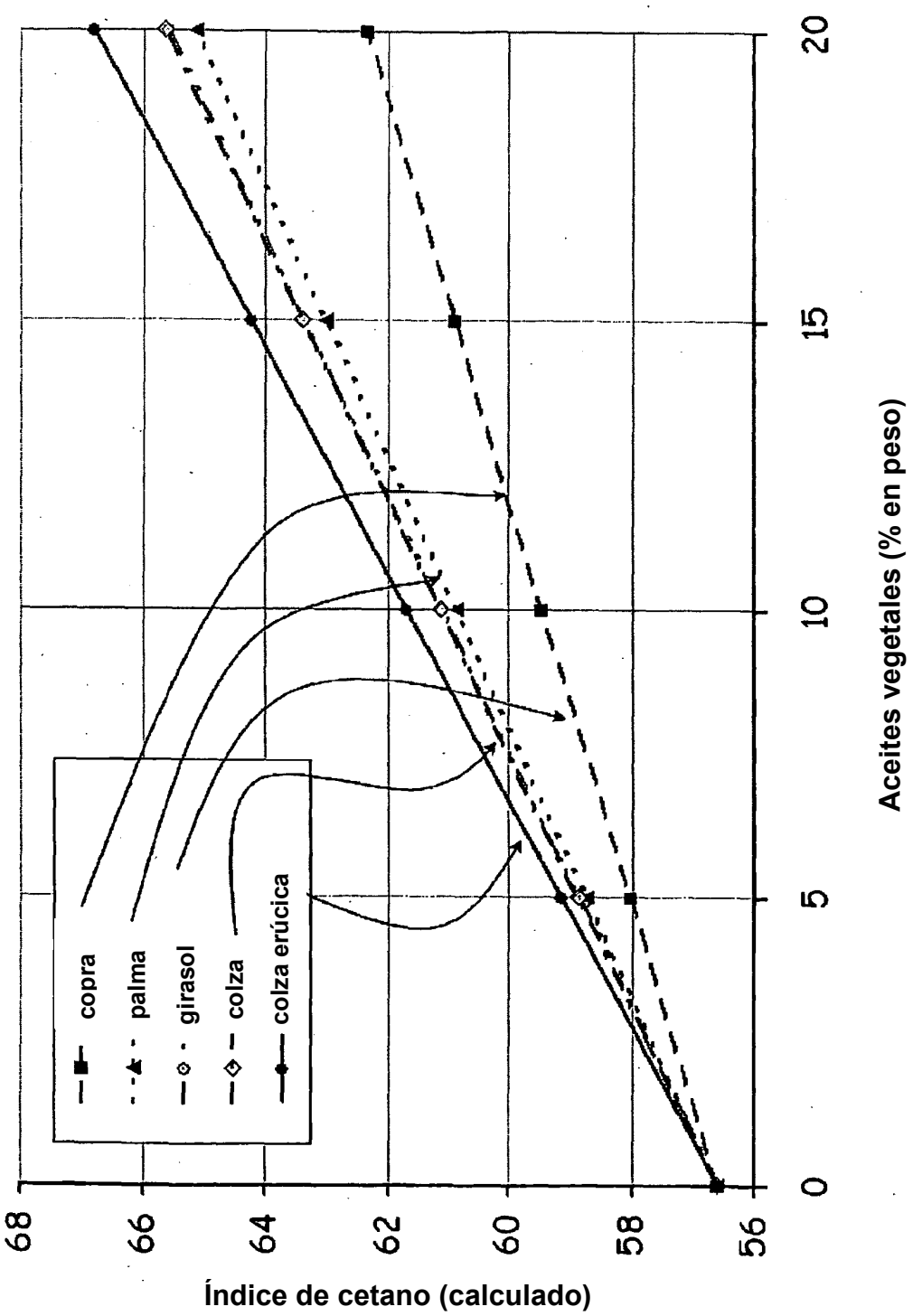
68
66
64
62
60
58
56
Índice de cetano (calculado)
0
5
10
15
20
Aceites vegetales (% en peso)
copra
palma
girasol
colza
colza erúcica

Figura 2

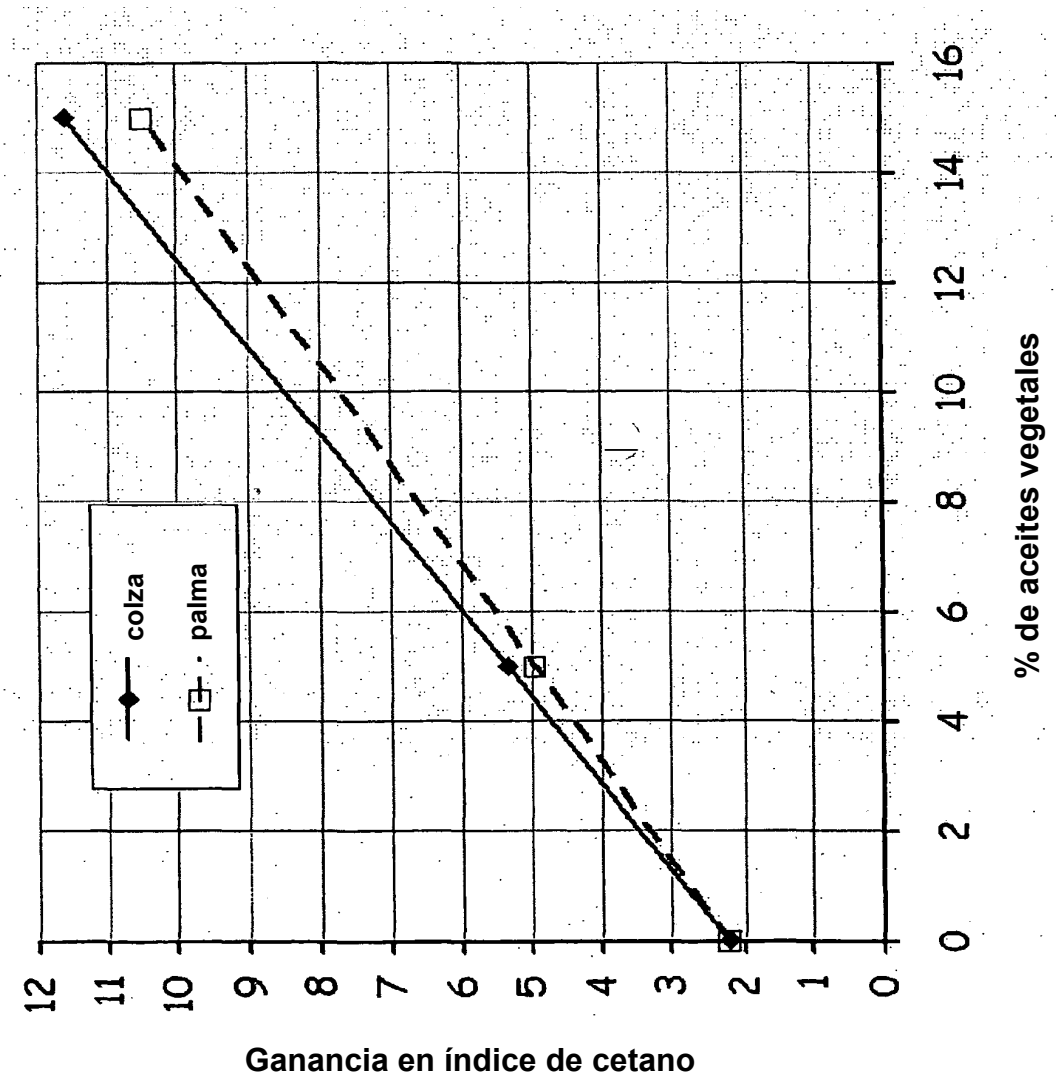
colza
palma
Ganancia en índice de cetano
% de aceites vegetales
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
0
2
4
6
8
10
12
14
16

Figura 3