

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 032**

51 Int. Cl.:

**C10G 3/00** (2006.01)

**C10G 45/60** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2013** **PCT/FR2013/051660**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014** **WO14020253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2013** **E 13744731 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016** **EP 2880126**

54 Título: **Procedimiento de hidrotratamiento y de hidroisomerización de cargas resultantes de la biomasa en la cual el efluente a hidrotratar y el flujo de hidrógeno contienen un contenido limitado en monóxido de carbono**

30 Prioridad:

**02.08.2012 FR 1202166**

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

**29.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARIBERT, NICOLAS;**  
**DUPASSIEUX, NATHALIE y**  
**CHAPUS, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 614 032 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento de hidrotratamiento y de hidroisomerización de cargas resultantes de la biomasa en la cual el efluente a hidrotratar y el flujo de hidrógeno contienen un contenido limitado en monóxido de carbono

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

10 Por esta razón, la integración en el proceso de refinado de nuevos productos de origen vegetal, procedentes de la conversión de la biomasa lignocelulósica o resultantes de la producción de aceites vegetales o de grasas animales ha conocido, estos últimos años, una reactivación muy viva de interés debido al aumento del coste de las materias fósiles. De igual modo, los biocarburantes tradicionales (etanol o ésteres metílicos de aceites vegetales principalmente) han adquirido un real estatuto de complemento en los carburantes de tipo petrolero en los conjuntos de carburantes. Además, los procedimientos conocidos hasta ahora que utilizan aceites vegetales o grasas animales son el origen de emisiones de CO<sub>2</sub>, conocido por sus efectos negativos sobre el medio ambiente. Una mejor  
15 utilización de estos bio-recursos, como por ejemplo su integración en el conjunto de carburantes presentaría por consiguiente una ventaja cierta.

20 La fuerte demanda en carburantes gasóleos y querosenos junto con la importancia por las preocupaciones relacionadas con el medio ambiente refuerza el interés por utilizar cargas procedentes de fuentes renovables, también llamadas cargas de biofuentes. Entre estas cargas, se pueden citar por ejemplo los aceites vegetales, las grasas animales, brutas o que han experimentado un tratamiento previo, así como las mezclas de tales cargas. Estas cargas contienen particularmente estructuras químicas de tipo triglicéridos o ésteres o ácidos grasos, siendo la estructura y la longitud de cadena hidrocarbonada de estos últimos compatibles con los hidrocarburos presentes en los gasóleos y el queroseno.

25 Una vía posible es la transformación catalítica de la carga procedente de fuente renovable de carburante parafínico desoxigenado en presencia de hidrógeno (hidrotratamiento). Uno de los inconvenientes principales de los hidrotratamientos de aceites vegetales proviene de su fuerte consumo en hidrógeno. Según la naturaleza de los aceites, esta puede sobrepasar el 3% en peso con relación a la carga. Ahora bien, la nueva directiva europea 2009/28/CE insiste sobre los "criterios de durabilidad" de los recursos energéticos con particularmente un eje principal sobre "la reducción de emisiones de gas de efecto invernadero resultantes de la utilización de biocarburantes y biolíquidos que debe ser de al menos un 35% (50% en 2017 y 60% en 2018)".  
30

Para paliar este inconveniente, varias soluciones han sido propuestas en el estado de la técnica entre las cuales el reciclado en la etapa de hidrotratamiento del hidrógeno no convertido durante la indicada etapa de hidrotratamiento. Sin embargo, en el hidrotratamiento de la carga procedente de fuente renovable, las reacciones de descarboxilación /descarbonilación de los compuestos ácidos grasos conducen a la formación de gases tales como el dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, el metano CH<sub>4</sub> y el monóxido de carbono CO mezclados con el hidrógeno no convertido. Ahora bien,  
35 el monóxido de carbono CO puede tener un impacto negativo sobre la actividad hidrodessoxigenante del catalizador.

La patente US2009/0300971 describe un procedimiento de preparación de nafta a partir de una carga procedente de fuente renovable que comprende una etapa de hidrotratamiento, una etapa de separación gas/líquido, seguida de una etapa de hidroisomerización. El hidrógeno reciclado en la etapa de hidrotratamiento y/o de hidroisomerización  
40 puede eventualmente ser purificado con el fin de separar el amoniaco, los óxidos de carbono y el sulfuro de hidrógeno antes de ser enviado a las indicadas etapas de hidrotratamiento y de hidroisomerización. Se indica que la eliminación previa de los contaminantes presentes en el flujo de hidrógeno preserva la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores de hidrotratamiento y de hidroisomerización. Sin embargo, ninguna indicación precisa sobre la pureza del hidrógeno utilizado en la etapa de hidroisomerización se menciona.

45 La patente US 7.982.075 describe un procedimiento de preparación de diesel a partir de una carga procedente de fuente renovable que comprende una etapa de hidrotratamiento, una etapa de separación gas/líquido seguida de una etapa de hidroisomerización. La primera etapa se realiza con una inyección de H<sub>2</sub>S con el fin de favorecer la formación de parafinas impares y por consiguiente de CO y CO<sub>2</sub>. El efluente líquido producido debe estar totalmente exento de agua, de CO, de CO<sub>2</sub> o de otra impureza para no penalizar la actividad en isomerización. Los gases  
50 procedentes de esta primera etapa pueden experimentar varios tratamientos con el fin de eliminar los hidrocarburos ligeros, el amoniaco, y el CO<sub>2</sub>. En el caso en que el gas procedente de la primera etapa presente contenidos en óxido de carbono lo suficientemente bajos, este puede entonces ser reciclado a la sección de hidrotratamiento. Sin embargo, ninguna indicación precisa sobre la pureza del hidrógeno utilizado en la etapa de hidrotratamiento se menciona.

55 La solicitud WO 2006/100584 describe un procedimiento de preparación de fracción de gasóleo y nafta a partir de una carga procedente de fuente renovable que comprende una etapa de hidrotratamiento y de hidroisomerización en el seno de un mismo reactor, una etapa de separación gas/líquido seguida de una etapa de fraccionamiento de

nafta/gasóleo. El gas procedente de la separación gas/líquido experimenta una primera purificación con el fin de eliminar los compuestos ligeros mediante una membrana selectiva o un PSA (Pressure Swing Adsorption según la terminología anglosajona). El hidrógeno separado de los otros subproductos puede entonces ser reciclado hacia la etapa de hidrotratamiento y de hidroisomerización.

5 La patente US 2011/166396 describe un procedimiento de producción de diesel a partir de una carga que combina una carga renovable que contiene triglicéridos o ácidos grasos y un hidrocarburo fósil por hidrotratamiento sobre un catalizador Mo/soporte, separaciones de la fracción gaseosa del efluente hidrotratado, purificación de esta fracción gaseosa para eliminar H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y los hidrocarburos ligeros, reciclado del gas purificado en la etapa de hidrotratamiento e hidroisomerización catalítica del efluente líquido hidrotratado.

10 Así, lo más a menudo, la fracción gaseosa se separa del efluente que sale del reactor de hidrotratamiento, luego se reinyecta en el reactor después del paso por un sistema de tratamiento para eliminar los gases tales como el CO.

La eliminación del CO de los gases o la reducción de su contenido a cantidades muy bajas, necesita la realización de sistemas de tratamiento complejos y costosos. Además, la presencia de tales sistemas de tratamiento hace caer el rendimiento en hidrógeno reciclado (hasta un 25% de pérdida de hidrógeno con un tratamiento mediante PSA).

15 Existe pues siempre una necesidad de proporcionar procedimientos más económicos y que proporcionen más rendimiento.

La Firma solicitante, en sus investigaciones ha puesto a punto un procedimiento que permite el reciclado del hidrógeno sin etapa previa de purificación de dicho hidrógeno reciclado.

20 La presente invención propone un procedimiento de producción de destilados medios a partir de una carga que comprende al menos una fracción de carga procedente de una fuente renovable que comprende al menos: a) una etapa de hidrotratamiento de la indicada carga en presencia de un catalizador de lecho fijo, en condiciones determinadas, b) una etapa de separación de al menos una parte del efluente procedente de la etapa a) en al menos una fracción gaseosa y al menos un efluente líquido hidrocarbonado, c) una etapa de hidroisomerización de al menos una parte del efluente líquido hidrocarbonado separado de la etapa b), en presencia de un catalizador de hidroisomerización en lecho fijo, d) una etapa de fraccionamiento del efluente procedente de la etapa c) para obtener al menos una fracción de destilado medio, procedimiento en el cual se reenvía en la etapa a) al menos una parte de la fracción gaseosa separada en la etapa b), comprendiendo la indicada fracción gaseosa reenviada en la etapa a) un contenido en CO comprendido entre un 0,5% y un 3% en volumen.

### **Descripción detallada de la invención**

30 La presente invención se refiere a la preparación de bases de carburante de gasóleo y/o queroseno que corresponden a las nuevas normas medio ambientales, a partir de una carga que comprende al menos una fracción de carga procedente de fuentes renovables.

35 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de destilados medios a partir de una carga que comprende al menos una fracción de carga procedente de una fuente renovable que comprende al menos: a) una etapa de hidrotratamiento en la cual la indicada carga se pone en contacto con un catalizador de hidrotratamiento en lecho fijo, comprendiendo el indicado catalizador una función hidrodeshidrogenante y un soporte amorfo, a una temperatura comprendida entre los 200 y los 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la proporción de hidrógeno/carga esté comprendida entre 70 y 1000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga, b) una etapa de separación de al menos una parte del efluente procedente de la etapa a) en al menos una fracción gaseosa que comprende hidrógeno, al menos CO y CO<sub>2</sub> y los compuestos C<sub>4</sub>, y al menos un efluente líquido hidrocarbonado, c) una etapa de hidroisomerización de al menos una parte del efluente líquido hidrocarbonado separado de la etapa b), en presencia de un catalizador de hidroisomerización en lecho fijo, d) una etapa de fraccionamiento del efluente procedente de la etapa c) para obtener al menos una fracción de destilado medio, en el cual se reenvía a la etapa a) al menos una parte de la fracción gaseosa separada en la etapa b), comprendiendo la indicada fracción gaseosa reenviada a la etapa a) un contenido en CO comprendido entre un 0% y un 3% en volumen.

45 La fracción gaseosa reenviada a la etapa a) contiene un contenido en CO comprendido entre un 0,5% y un 3% en volumen, de forma más preferida entre un 0,5% y un 2,5% en volumen, de forma aún más preferida entre un 0,5% y un 2% en volumen, de forma muy preferida entre un 0,5% y un 1,5% en volumen.

Ventajosamente según la invención, la fracción gaseosa separada de la etapa b) se somete a una etapa de purificación del CO<sub>2</sub> antes de ser reciclada en la etapa a) de hidrotratamiento.

55 La realización del procedimiento según la invención presenta la ventaja de paliar los problemas relacionados con el fuerte consumo de hidrógeno en el hidrotratamiento de las cargas que comprende al menos una fracción de carga procedente de una fuente renovable. El procedimiento según la invención permite la economía de costes

relacionados con la utilización de sistemas de purificación del hidrógeno reciclado en la etapa de hidrotratamiento. Por otro lado, al evitar la utilización de tales sistemas de purificación, la presente invención presenta la ventaja de aumentar el rendimiento de reciclado del hidrógeno.

### **Carga**

- 5 La carga según la invención, comprende al menos una fracción de carga procedente de una fuente renovable. Una carga procedente de una fuente renovable también llamada carga de base biológica se entiende en el marco de la presente invención como siendo una carga que comprende ventajosamente al menos aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, conteniendo 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
- 10 vegetales siguientes: colza, girasol, soja, palma, palma real, olivo, nuez de coco, jatrofa, no siendo esta lista limitativa. Los aceites de algas o de pescado son igualmente apropiados. Las grasas animales son ventajosamente elegidas entre el tocino o las grasas compuestas por residuos de la industria alimentaria o procedentes de las industrias de la restauración.

- 15 Estas cargas contienen esencialmente estructuras químicas de tipo triglicéridos que el experto en la materia conoce igualmente bajo la denominación triésteres 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 ácidos grasos en forma de triéster o en forma de ácidos grasos libres, tienen un número de insaturaciones por cadena, igualmente denominado número de dobles enlaces carbono carbono por cadena, generalmente comprendido entre 0 y 3 pero que puede ser más elevado particularmente para los aceites procedentes de algas que presentan generalmente un número de
- 20 insaturaciones por cadena de 5 a 6.

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

- 25 Las cargas procedentes de fuentes renovables comprenden igualmente diferentes impurezas y particularmente 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.

- La carga según la invención puede comprender además al menos una fracción de carga hidrocarbonada ("co-processing" según la terminología anglosajona). La indicada carga hidrocarbonada es entendida en el marco de la
- 30 presente invención como una fracción de carga que puede ventajosamente contener al menos carbón, coque de petróleo (petcoke según la terminología anglosajona), gas natural, residuos petroleros, petróleos brutos, petróleos brutos separados de la fracción más ligera, aceites desasfaltados, asfaltos de desasfaltado, derivados de procedimientos de conversión del petróleo (como por ejemplo: HCO, lodo de FCC, GO lourde/VGO de coking, residuo de viscorreducción o procedimiento térmico similares, etc...), arenas bituminosas o sus derivados, gases de esquistos y esquistos bituminosos o sus derivados. Según el procedimiento de la invención, la indicada fracción de
- 35 carga hidrocarbonada puede ser una fracción de carga hidrocarbonada gaseosa, sólida, líquida o su mezcla.

Ventajosamente, la carga utilizada en el procedimiento de la invención comprende al menos un 20%, de preferencia al menos un 50%, de forma más preferida al menos un 70%, y de forma muy preferida al menos un 90% de fracción de carga procedente de una fuente renovable.

- 40 En un modo de realización preferido, la carga experimenta, previamente a la etapa a) del procedimiento según la invención, una etapa de pre-tratamiento o pre-refinado con el fin de eliminar, mediante un tratamiento apropiado, contaminantes tales como metales y compuestos alcalinos por ejemplo sobre resinas intercambiadoras de iones, los alcalinotérreos y el fósforo. Tratamientos adecuados pueden por ejemplo ser tratamientos térmicos y/o químicos bien conocidos del experto en la materia.

### **Etapa a) de hidrotratamiento**

- Conforme a la etapa a) del procedimiento según la invención, la carga, eventualmente pretratada, se pone en contacto con un catalizador en lecho fijo a una temperatura comprendida entre 200 y 450°C, de preferencia entre 220 y 350°C, de forma preferida entre 220 y 320°C, y de forma aún más preferida entre 220 y 310°C. La presión está comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, de forma preferida entre 1 MPa y 6 MPa y de forma aún más preferida entre 1
- 50 MPa y 4 MPa. La velocidad espacial horaria, o sea el volumen de carga por volumen de catalizador y por hora está comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>. La carga se pone en contacto con el catalizador en presencia de hidrógeno. La cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga es tal que la proporción de hidrógeno/carga está comprendida entre 70 y 1000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga y de forma preferida comprendida entre 150 y 750 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga.

- 55 En la etapa a) del procedimiento según la invención, el catalizador en lecho fijo es ventajosamente un catalizador de

hidrotratamiento que comprende una función hidrodeshidrogenante que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB, tomado solo o en mezcla y un soporte seleccionado entre el grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílices-alúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte puede igualmente ventajosamente incluir otros compuestos y por ejemplo óxidos seleccionados entre el grupo formado por el óxido de boro, la circonita, el óxido de titanio, el anhídrido fosfórico. El soporte preferido es un soporte de alúmina y de forma muy preferida de alúmina  $\eta$ ,  $\delta$  o  $\gamma$ .

El mencionado catalizador es ventajosamente un catalizador que comprende metales del grupo VIII de preferencia seleccionados entre el níquel y el cobalto, tomado solo o en mezcla, de preferencia en asociación con al menos un metal del grupo VIB de preferencia seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno, tomado solo o en mezcla.

El contenido en óxidos de metales de los grupos VIII y de preferencia en óxido de níquel está ventajosamente comprendido entre 0,5 y 10% en peso de óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) y de preferencia entre 1 y 5% en peso de óxido de níquel y el contenido en óxidos de metales de los grupos VIB, de preferencia en trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), está ventajosamente comprendido entre 1 y 30% en peso, de preferencia de 5 a 25% en peso, expresándose los porcentajes en porcentajes en peso con relación a la masa total del catalizador.

El contenido total en óxidos de metales de los grupos VIB y VIII en el catalizador utilizado en la etapa a) está ventajosamente comprendido entre 5 y 40% en peso y de forma preferida comprendido entre 6 y 30% en peso con relación a la masa total del catalizador.

El mencionado catalizador utilizado en la etapa a) del procedimiento según la invención está ventajosamente caracterizado por un fuerte poder hidrogenante con el fin de orientar lo más posible la selectividad de la reacción hacia una hidrogenación que mantenga el número de átomos de carbono de las cadenas grasas, es decir la vía de hidrodeshidrogenación, esto con el fin de maximizar el rendimiento en hidrocarburos que entran en el ámbito de destilación de los querosenos y/o de los gasóleos. Ventajosamente, se opera a una temperatura relativamente baja. Maximizar la función hidrogenante permite igualmente limitar las reacciones de polimerización y/o de condensación que conducen a la formación de coque que degradaría la estabilidad de los rendimientos catalíticos. De forma preferida se utiliza un catalizador de tipo Ni o NiMo.

El mencionado catalizador utilizado en la etapa a) de hidrotratamiento del procedimiento según la invención puede igualmente ventajosamente contener un elemento dopante seleccionado entre el fósforo y el boro, tomados solos o en mezcla. El indicado elemento dopante puede ser introducido en la matriz o de preferencia ser depositado sobre el soporte. Se puede igualmente depositar 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 de forma preferida inferior al 10% y es ventajosamente de al menos 0,001%.

Los catalizadores preferidos son los catalizadores descritos en la solicitud de patente FR 2.943.071 que describe catalizadores con una fuerte selectividad para las reacciones de hidrodeshidrogenación.

Otros catalizadores preferidos son los catalizadores descritos en la solicitud de patente EP 2.210.663 que describe catalizadores soportados o másicos que comprenden una fase activa constituida por un elemento sulfurado del grupo VIB, siendo el elemento del grupo VIB el molibdeno.

Los metales de los catalizadores utilizados en la etapa a) de hidrotratamiento del procedimiento según la invención son metales sulfurados o fases metálicas y de preferencia metales sulfurados.

No se saldría del marco de la presente invención utilizando en la etapa a) del procedimiento según la invención, de forma simultánea o de forma sucesiva, un solo catalizador o varios catalizadores diferentes. Esta etapa puede ser realizada industrialmente en uno o varios reactores con uno o varios lechos catalíticos y de preferencia en corriente descendente de líquido.

#### **Etapas b) de separación gas/líquido del efluente procedente de la etapa a)**

Conforme a la etapa b) del procedimiento según la invención, se realiza una etapa de separación de al menos una parte y de preferencia la totalidad del efluente procedente de la etapa a). La etapa b) del procedimiento según la invención permite separar el efluente procedente de la etapa a) en al menos una fracción gaseosa que comprende esencialmente hidrógeno y al menos un efluente líquido hidrocarbonado.

Según la invención, la indicada fracción gaseosa comprende hidrógeno no convertido, conteniendo los gases al menos un átomo de oxígeno y los compuestos  $\text{C}_4$ . Los indicados gases proceden esencialmente de la descomposición de los compuestos oxigenados en la etapa de hidrotratamiento.

Según la invención, se entiende por gas que contiene al menos un átomo de oxígeno, el gas que contiene al menos  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ .

Según la invención, se entiende por compuestos C4<sup>-</sup>, los compuestos C1 a C4 que presentan de preferencia un punto de ebullición final inferior a 20°C.

5 Según la invención, la fracción gaseosa procedente de la etapa b) se somete ventajosamente a una etapa de purificación del CO<sub>2</sub> antes de ser reciclada en la etapa a) de hidrotratamiento. La indicada etapa de purificación del CO<sub>2</sub> es ventajosamente realizada por lavado de la indicada fracción gaseosa con aminas o cualquier técnica conocida del experto en la materia.

La etapa b) según la invención permite separar los gases del líquido, y particularmente recuperar al menos una fracción gaseosa rica en hidrógeno y que contiene CO y los compuestos C4<sup>-</sup> por una parte y al menos un efluente hidrocarbonado líquido por otra parte.

10 Según la invención, al menos una parte, de preferencia la totalidad de la fracción gaseosa separada de la etapa b) se recicla en la etapa a). Según la invención, la fracción gaseosa separada en la etapa b) y reciclada en la etapa a) comprende un contenido en CO comprendido entre 0,5% y 3% en volumen, de forma aún más preferida entre 0,5% y 2,5% en volumen, de forma muy preferida entre 0,5% y 2% en volumen. En una variante muy preferida del procedimiento, el indicado contenido en CO en la mencionada fracción gaseosa reciclada en la etapa a) está  
15 comprendido entre 0,5% y 1,5% en volumen.

En un modo de realización según la invención, la indicada fracción gaseosa separada en la etapa b) se recicla en la etapa a) al mismo tiempo que un aporte de hidrógeno fresco. En tal caso, la fracción gaseosa total reciclada combinada con el aporte de hidrógeno fresco comprende un contenido en CO comprendido entre 0,5% y 3% en volumen, de forma aún más preferida entre 0,5% y 2,5% en volumen, de forma muy preferida entre 0,5% y 2% en volumen. En una variante muy preferida del procedimiento, el indicado contenido en CO en la indicada fracción gaseosa reciclada en la etapa a) está comprendido entre 0,5% y 1,5% en volumen.  
20

Sin desear vincularse con una teoría cualquiera, parecería, aparte de las condiciones específicas de la etapa de hidrotratamiento según la invención, que la tolerancia de la presencia de CO con contenidos que llegan hasta el 3% en volumen pudiera estar relacionada con el equilibrio de la reacción de conversión del monóxido de carbono con el vapor (Water-Gas-Shift según la terminología anglosajona) que produce hidrógeno por consumo del monóxido de carbono (CO) y agua procedente de la reacción de hidrotratamiento de la carga vegetal.  
25

El efluente líquido hidrocarbonado separado en la etapa b) presenta de preferencia un contenido en azufre inferior a 10 ppm en peso, un contenido en nitrógeno inferior a 2 ppm en peso.

30 La etapa b) de separación puede ventajosamente ser realizada por cualquier método conocido del experto en la materia tal como por ejemplo la combinación de uno o varios separadores de alta y/o baja presión, y/o etapas de destilación y/o de extracción a alta y/o baja presión.

#### **Etapas c) de hidroisomerización del efluente líquido hidrocarbonado**

35 Conforme a la etapa c) del procedimiento según la invención, al menos una parte, de preferencia la totalidad del efluente líquido hidrocarbonado procedente de la etapa b) del procedimiento según la invención se hidroisomeriza en presencia de un catalizador de hidroisomerización en lecho fijo, siendo la indicada etapa de hidroisomerización realizada a una temperatura comprendida entre 150 y 500°C, una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 y 10 h<sup>-1</sup>, en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la proporción de hidrógeno/carga esté comprendida entre 70 y 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de carga y en presencia de hidrógeno.

40 Según la invención, el hidrógeno utilizado en la etapa c) es ventajosamente generado por los procedimientos conocidos del experto en la materia tales como por ejemplo un procedimiento de reformación catalítica o de craqueo catalítico de los gases.

Según la naturaleza de las diferentes fuentes, el hidrógeno utilizado en la etapa c) en el procedimiento según la invención puede contener o no impurezas. El contenido en oxígeno atómico en el indicado flujo de hidrógeno puede ser medido por cualquier método conocido del experto en la materia tal como por ejemplo por cromatografía en fase gaseosa.  
45

De preferencia, el hidrógeno utilizado en la etapa c) puede ser hidrógeno fresco o hidrógeno de reciclado es decir hidrógeno no convertido en la etapa c) de hidroisomerización y separado en la etapa de fraccionamiento d) o su mezcla.

50 De preferencia, el hidrógeno utilizado en la etapa c) es sometido a una etapa de purificación para eliminar los compuestos oxigenados tales como el CO y el CO<sub>2</sub>. La indicada etapa de purificación del hidrógeno utilizado en la etapa c) puede ventajosamente realizarse según cualquier método conocido del experto en la materia.

De preferencia, la indicada etapa de purificación se realiza ventajosamente según los métodos de adsorción modulada en presión o PSA (Pressure Swing Adsorption según la terminología anglosajona), o de adsorción modulada en temperatura o TSA (Temperature Swing Adsorption, según la terminología anglosajona), de lavado con aminas, metanación, oxidación preferencial, procedimientos membranares, utilizados solos o en combinación.

5 Cuando el procedimiento realiza un reciclado del hidrógeno no convertido en la etapa c) de hidroisomerización y separado en la etapa de fraccionamiento d) (hidrógeno de reciclado), una purga de dicho hidrógeno de reciclado puede ventajosamente ser realizada con el fin de limitar la acumulación de moléculas que contienen al menos un átomo de oxígeno tal como el CO o el CO<sub>2</sub> y limitar así el contenido en oxígeno atómico en el indicado flujo de hidrógeno.

10 En otro modo de realización de la invención, el hidrógeno utilizado en la etapa c) proviene de al menos una parte de la fracción gaseosa separada en la etapa b).

Las condiciones operatorias de la etapa de hidroisomerización se ajustan con el fin de realizar una hidroisomerización de la carga no convertidora. Eso significa que la hidroisomerización se realiza con una conversión de la fracción 150°C<sup>+</sup> en fracción 150°C<sup>-</sup> inferior al 20% en peso, de forma preferida inferior al 10% en peso y de forma muy preferida inferior al 5% en peso.

15

Ventajosamente, la etapa c) de hidroisomerización del procedimiento según la invención opera a una temperatura comprendida entre los 150°C y los 450°C, y de forma muy preferida, entre los 200 y los 450°C, a una presión comprendida entre 2 MPa y 10 MPa y de forma muy preferida, entre 1 MPa y 9 MPa, a una velocidad volumétrica horaria ventajosamente comprendida entre 0,2 y 7 h<sup>-1</sup> y de forma muy preferida, entre 0,5 y 5 h<sup>-1</sup>, a un caudal de hidrógeno tal que la relación volumétrica hidrógeno/hidrocarburos esté ventajosamente comprendida entre los 100 y 1000 normales m<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de carga y de forma preferida entre los 150 y 1000 normales m<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de carga.

20

El catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los metales del grupo VIB y del grupo VIII de la clasificación periódica y al menos un sólido ácido de Bronsted, y eventualmente un ligante.

25

De preferencia, el catalizador de hidroisomerización comprende bien sea al menos un metal noble del grupo VIII seleccionado entre el platino y el paladio, tomados solos o en mezcla, activos bajo su forma reducida, o bien al menos un metal no noble del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto en combinación con al menos un metal del grupo VI seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno, tomados solos o en mezcla, y utilizados de preferencia bajo su forma sulfurada.

30

En el caso en que el catalizador de hidroisomerización comprenda al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido en metal noble de dicho catalizador de hidroisomerización se encuentra ventajosamente comprendido entre 0,01 y 5% en peso con relación al catalizador acabado, de forma preferida entre 0,05 y 4% en peso y de forma muy preferida entre 0,10 y 2% en peso.

35

En el caso en que el catalizador de hidroisomerización comprenda al menos un metal del grupo VI en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido en metal del grupo VI de dicho tercer catalizador de hidroisomerización, se encuentra ventajosamente comprendido en equivalente óxido entre un 5 y un 40% en peso con relación al catalizador acabado, de forma preferida entre un 10 y un 35% en peso y de forma muy preferida entre un 15% y un 30% en peso y el contenido en metal del grupo VIII de dicho catalizador está ventajosamente comprendido en equivalente óxido entre un 0,5 y un 10% en peso con relación al catalizador acabado, de forma preferida entre un 1 y un 8% en peso y de forma muy preferida entre un 1,5 y un 6% en peso.

40

La función metálica es ventajosamente introducida en el catalizador por cualquier método conocido del experto en la materia, como por ejemplo el coamasado, la impregnación en seco o la impregnación por intercambio. De preferencia el sólido ácido de Bronsted está constituido por la sílice alúmina o la zeolita Y, la SAPO-11, la SAPO-41, la ZSM-22, la ferrierita, la ZSM-23, la ZSM-48, la ZBM-30, la IZM-1, la COK-7. Eventualmente, un ligante puede ventajosamente igualmente ser utilizado durante la etapa de conformación del soporte. Se utiliza de preferencia un ligante cuando se emplea la zeolita.

45

El mencionado ligante es ventajosamente seleccionado entre la sílice (SiO<sub>2</sub>), la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), las arcillas, el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), el óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la circonita (ZrO<sub>2</sub>) tomada sola o en mezcla. De preferencia, el indicado ligante es seleccionado entre la sílice y la alúmina y de forma aún más preferida, el indicado ligante es la alúmina en todas sus formas conocidas por el experto en la materia, tal como por ejemplo la alúmina gamma.

50

Un catalizador de hidroisomerización preferido utilizado en el procedimiento según la invención comprende ventajosamente al menos un metal noble, siendo el mencionado metal noble el platino y un sólido ácido de Bronsted de tipo sílice alúmina, sin ningún ligante. El contenido en sílice de la sílice-alúmina, expresado en porcentaje en peso, está generalmente comprendido entre un 1 y un 95%, ventajosamente entre un 5% y un 95% y de forma

55

preferida entre un 10 y un 80% y de manera aún más preferida entre un 20 y un 70% y entre un 22 y un 45%. Este contenido en sílice es perfectamente medido con la ayuda de la fluorescencia X.

Varios catalizadores preferidos utilizados en la etapa c) de hidroisomerización del procedimiento según la invención se describen a continuación.

- 5 Un catalizador preferido utilizado en el procedimiento según la invención, comprende una sílice-alúmina particular. Más precisamente, el indicado catalizador comprende (y de preferencia está esencialmente constituido por) un 0,05 a un 10% en peso y de preferencia comprendido entre un 0,1 y un 5% en peso de al menos un metal noble del grupo VIII, de preferencia seleccionados entre el platino y el paladio y de forma preferida, siendo el indicado metal noble el platino, depositado sobre un soporte de sílice-alúmina, sin ningún ligante, conteniendo una cantidad de sílice (SiO<sub>2</sub>)
- 10 comprendida entre un 1 y un 95%, expresada en porcentaje en peso, de preferencia entre un 5 y un 95%, de forma preferida entre un 10 y un 80% y de manera muy preferida entre un 20 y un 70% y de manera aún más preferida entre un 22 y un 45%, presentando el indicado catalizador:
- una superficie específica BET de 100 a 500 m<sup>2</sup>/g, de preferencia comprendida entre 200 m<sup>2</sup>/g y 450 m<sup>2</sup>/g y de forma muy preferida entre 250 m<sup>2</sup>/g y 450 m<sup>2</sup>/g,
  - 15 - un diámetro medio de los mesoporos comprendido entre 3 y 12 nm, de preferencia comprendido entre 3 nm y 11 nm y de manera muy preferida entre 4 nm y 10,5 nm,
  - un volumen poroso de los poros cuyo diámetro está comprendido entre el diámetro medio tal como se ha definido anteriormente disminuido en 3 nm y el diámetro medio tal como se ha definido anteriormente aumentado en 3 nm es superior al 40% del volumen poroso total, de forma preferida comprendido entre un
  - 20 50% y un 90% del volumen poroso total y de forma muy preferida comprendido entre un 50% y un 70% del volumen poroso total,
  - un volumen poroso total comprendido entre 0,4 y 1,2 ml/g, de preferencia entre 0,5 y 1,0 ml/g y de forma muy preferida entre 0,5 y 0,9 ml/g,
  - un contenido en compuestos alcalinos o alcalinotérreos inferior a 300 ppm en peso y de preferencia inferior
  - 25 a 200 ppm en peso.

El diámetro medio de los mesoporos está definido como siendo el diámetro correspondiente a la anulación de la curva derivada del volumen de intrusión del mercurio obtenida a partir de la curva de porosidad al mercurio para diámetros de poros comprendidos entre 2 y 50 m. El diámetro medio de los mesoporos del catalizador es ventajosamente medido a partir del perfil de reparto poroso obtenido con la ayuda de un porosímetro al mercurio.

- 30 De preferencia, la dispersión del metal de dicho catalizador preferido se encuentra ventajosamente comprendida entre un 20% y un 100%, de forma preferida entre un 30% y un 100% y de manera muy preferida entre un 40 y un 100%. La dispersión, que representa la fracción de metal accesible al reactivo con relación a la cantidad total de metal del catalizador, es ventajosamente medida, por ejemplo, por titulación H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> o por microscopía electrónica de transmisión.
- 35 De preferencia, el coeficiente de reparto del metal noble de dicho catalizador preferido es superior al 0,1, de preferencia superior al 0,2 y de manera muy preferida superior a 0,4. El reparto del metal noble representa la distribución del metal en el interior del grano de catalizador, pudiendo el metal estar bien o mal dispersado. Así, es posible obtener el platino mal repartido (por ejemplo detectado en una corona cuyo espesor es claramente inferior al radio del grano) pero bien dispersado, es decir que todos los átomos de platino, situados en la corona, serán
- 40 accesibles a los reactivos. El coeficiente de reparto del metal nombre puede ser medido por microsonda de Castaing.

- La sal de metal nombre se introduce ventajosamente mediante uno de los métodos usuales utilizados para depositar el metal en la superficie de un sólido. Uno de los métodos preferidos es la impregnación en seco que consiste en la introducción de la sal de metal en un volumen de solución que es igual al volumen poroso de la masa de sólido a
- 45 impregnar. Antes de la operación de reducción, el catalizador puede ventajosamente experimentar una calcinación como por ejemplo un tratamiento bajo aire seco a una temperatura de 300 a 750°C y de preferencia a una temperatura igual a 520°C, durante 0,25 a 10 horas y de preferencia durante 2 horas.

- Otro catalizador preferido en el procedimiento según la invención comprende una segunda sílice-alúmina particular. Más precisamente, el indicado catalizador comprende al menos un elemento hidrodeshidrogenante seleccionado
- 50 entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB y del grupo VIII de la clasificación periódica, de 0,01 a 5,5% en peso de óxido de un elemento dopante seleccionado entre el fósforo, el boro y el silicio y un soporte no zeolítico a base de sílice-alúmina conteniendo una cantidad superior al 5% en peso e inferior o igual al 95% en peso de sílice (SiO<sub>2</sub>), presentando el indicado catalizador las características siguientes:

- un diámetro medio mesoporoso, medido por porosimetría al mercurio, comprendido entre 2 y 14 nm,
- 55 - un volumen poroso total, medido por porosimetría al mercurio, comprendido entre 0,1 ml/g y 0,5 ml/g,
- un volumen poroso total, medido por porosimetría al nitrógeno, comprendido entre 0,1 ml/g y 0,5 ml/g,
- una superficie específica BET comprendida entre 100 y 550 m<sup>2</sup>/g,



- un volumen poroso, medido por porosimetría al mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 14 nm inferior a 0,1 ml/g,
- un volumen poroso. Medido por porosimetría al mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 16 nm inferior a 0,1 ml/g,
- 5 - un volumen poroso, medido por porosimetría al mercurio, comprendido en los poros de diámetro superiores a 20 nm, inferior a 0,1 ml/g,
- un volumen poroso, medido por porosimetría al mercurio, comprendido en los poroso de diámetro superiores a 50 nm, inferior a 0,1 ml/g,
- 10 - un diagrama de difracción X que contiene al menos las rayas principales características de al menos una de las alúminas de transición comprendida entre el grupo compuesto por las alúminas alfa, ro, ji, eta, gamma, kappa, theta y delta,
- una densidad de llenado acumulada superior a 0,75 g/ml.

Otro catalizador preferido utilizado en el procedimiento según la invención comprende (y de preferencia está esencialmente constituido por) 0,05 a 10% en peso y de preferencia 0,1 y 5% en peso de al menos un metal noble del grupo VIII, de preferencia seleccionados entre el platino y el paladio y de forma preferida, siendo el indicado metal noble es el platino, depositado sobre un soporte de sílice-alúmina, sin ningún ligante, conteniendo una cantidad de sílice (SiO<sub>2</sub>) comprendida entre 1 y 95%, expresada en porcentaje en peso, de preferencia entre un 5 y un 95%, de forma preferida entre un 10 y un 80% y de forma muy preferida entre un 20 y un 70% y de manera aún más preferida entre un 22 y un 45%, presentando el indicado catalizador:

- 20 - una superficie específica BET de 200 a 600 m<sup>2</sup>/g y de preferencia comprendida entre 250 m<sup>2</sup>/g y 500 m<sup>2</sup>/g,
- un diámetro medio de los mesoporos comprendido entre 3 y 12 nm, de preferencia comprendido entre 3 nm y 11 nm y de forma muy preferida entre 4 nm y 10,5 nm,
- un volumen poroso de los poros cuyo diámetro está comprendido entre el diámetro medio tal como se ha definido anteriormente disminuido en 3 nm y el diámetro medio tal como se ha definido anteriormente
- 25 aumentado en 3 nm es superior al 60% del volumen poroso total, de forma preferida superior al 70% del volumen poroso total y de forma muy preferida superior al 80% del volumen poroso total,
- un volumen poroso total inferior a 1 ml/g, de preferencia comprendido entre 0,1 y 0,9 ml/g y de forma muy preferida entre 0,2 y 0,7 ml/g,
- 30 - un contenido en compuestos alcalinos o alcalinotérreos inferior a 300 ppm en peso y de preferencia inferior a 200 ppm en peso.

De preferencia, la dispersión del metal noble de dicho catalizador preferido utilizado en la etapa d) del procedimiento según la invención está ventajosamente comprendida entre un 20% y un 100%, de forma preferida entre un 30% y un 100% y de forma muy preferida entre un 40 y un 100%.

De preferencia, el coeficiente de reparto del metal noble de dicho catalizador preferido utilizado en la etapa c) del procedimiento según la invención es superior al 0,1, de preferencia superior al 0,2 y de manera muy preferida superior al 0,4. Este coeficiente de reparto es medido mediante microsonda de Castaing.

Otro catalizador preferido utilizado en el procedimiento según la invención comprende una sílice-alúmina y al menos un metal del grupo VIIIB y al menos un metal del grupo VIB siendo el indicado catalizador sulfurado. El contenido en estos elementos está ventajosamente comprendido, en equivalente óxido, entre un 5 y un 40% en peso con relación al catalizador acabado, de forma preferida entre un 10 y un 35% en peso y de forma muy preferida entre un 15 y un 30% en peso y el contenido en metal del grupo VIII de dicho catalizador está ventajosamente comprendido, en equivalente óxido, entre un 0,5 y un 10% en peso con relación al catalizador acabado, de forma preferida entre un 1 y un 8% en peso y de forma muy preferida entre un 1,5 y un 6% en peso.

La función hidro/deshidrogenante metálica puede ventajosamente ser introducida en el indicado catalizador por cualquier método conocido del experto en la materia, como por ejemplo el coamasado, la impregnación en seco, la impregnación mediante intercambio. El indicado catalizador de hidroisomerización comprende al menos un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante, siendo el indicado un soporte mineral amorfo seleccionado entre las sílice-alúminas y alúminas siliciadas y de forma preferida la sílice alúmina, conteniendo una cantidad superior al 5% en peso e inferior o igual al 95% en peso de sílice (SiO<sub>2</sub>).

#### 50 **Etapas d) de fraccionamiento del efluente líquido procedente de la etapa c)**

Conforme a la etapa d) del procedimiento según la invención, el efluente hidroisomerizado procedente de la etapa c) experimenta una etapa de fraccionamiento, de preferencia en un tren de destilación que integra una destilación atmosférica y eventualmente una destilación a vacío, para obtener al menos una fracción de destilado medio.

La indicada etapa d) tiene por objeto separar el efluente procedente de la etapa c) de hidroisomerización en al menos una fracción gaseosa que comprende hidrógeno no convertido en la etapa c) de hidroisomerización, al menos una fracción de gasóleo, al menos una fracción de queroseno y al menos una fracción de nafta. La valorización de la fracción de nafta no es el objeto de la presente invención, pero esta fracción puede

ventajosamente ser enviada a una unidad de vapocraqueo o de reformación catalítica.

## **EJEMPLOS**

### **Ejemplo 1: preparación de un catalizador de hidrotratamiento (C1)**

- 5 El catalizador es un catalizador industrial a base de níquel, molibdeno y fósforo sobre alúmina con contenidos en óxido de molibdeno  $\text{MoO}_3$  del 16% en peso, en óxido de níquel  $\text{NiO}$  del 3% en peso y en óxido de fósforo  $\text{P}_2\text{O}_5$  del 6% en peso con relación al peso total del catalizador acabado, proporcionado por la Sociedad AXENS.

### **Ejemplo 2: hidrotratamiento de una carga procedente de fuente renovable según un procedimiento no conforme a la invención**

#### Etap a): hidrotratamiento

- 10 En un reactor regulado en temperatura con el fin de asegurar un funcionamiento isoterma y en lecho fijo cargado con 110 ml de catalizador de hidrotratamiento C1, siendo el catalizador previamente sulfurado, se introdujeron 92 g/h de aceite de colza pre-refinado con una densidad de  $920 \text{ kg/m}^3$  presentando un contenido en oxígeno del 11% en peso y en azufre de 5 ppm en peso. El índice de cetano es de 35 y la distribución en ácido graso del aceite de colza se detalla en la tabla 1.

- 15 Tabla 1: Características del aceite de colza utilizado como carga para la etapa a) de hidrotratamiento

| Composición en ácido graso (%) |      |
|--------------------------------|------|
| 14:0                           | 0,1  |
| 16:0                           | 5,0  |
| 16:1                           | 0,3  |
| 17:0                           | 0,1  |
| 17:1                           | 0,1  |
| 18:0                           | 1,5  |
| 18:1 trans                     | <0,1 |
| 18:1 cis                       | 60,1 |
| 18:2 trans                     | <0,1 |
| 18:2 cis                       | 20,4 |
| 18:3 trans                     | <0,1 |
| 18:3 cis                       | 9,6  |
| 20:0                           | 0,5  |
| 20:1                           | 1,2  |
| 22:0                           | 0,3  |
| 22:1                           | 0,2  |
| 24:0                           | 0,1  |
| 24:1                           | 0,2  |

Se introdujeron  $700 \text{ Nm}^3$  de hidrógeno puro/ $\text{m}^3$  de carga en el reactor mantenido a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , a una velocidad espacial horaria de  $1\text{h}^{-1}$  y a una presión de 5 MPa.

#### Etap a b): separación del efluente procedente de la etapa a) de hidrotratamiento

- 20 La totalidad del efluente hidrotratado procedente de la etapa a) se separó con la ayuda de un separador de gas/líquido con el fin de recuperar una fracción ligera conteniendo mayoritariamente hidrógeno, propano, agua en forma de vapor, óxidos de carbono ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ) y amoníaco y un efluente hidrocarbonado líquido mayoritariamente constituido por hidrocarburos lineales (Fracción 150+). El agua presente en el efluente hidrocarbonado líquido es eliminada por decantación. El efluente hidrocarbonado líquido así obtenido contiene un contenido en oxígeno atómico inferior a 80 ppm en peso, siendo el indicado contenido en oxígeno atómico medido por la técnica de adsorción infrarroja descrita en la solicitud de patente US2009/0018374, y un contenido en azufre de 1 ppm en peso y un contenido en nitrógeno inferior a 1 ppm en peso.

Los principales rendimientos de las fracciones del efluente producido se indican en la tabla 2.

Tabla 2: Rendimientos de las fracciones realizadas después del hidrotratamiento bajo H<sub>2</sub> puro

| Rendimientos (% en peso)            |             |
|-------------------------------------|-------------|
| Agua                                | 9,3         |
| Gas                                 | 5,6         |
| C5+                                 | 85,1        |
| Consumo hidrógeno (% en peso/carga) | <b>3,03</b> |

**Ejemplo 3: hidrotratamiento de una carga procedente de fuente renovable según un procedimiento conforme a la invención.**

- 5 Las condiciones operatorias de la etapa a) de hidrotratamiento son idénticas a las descritas en el ejemplo 2. Sin embargo, el hidrógeno utilizado en esta etapa presenta dos contenidos en monóxido de carbono del 0,8% y del 2% en volumen en monóxido de carbono. La proporción del gas de entrada se ajustó con el fin de obtener 700 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga. Las otras condiciones y la etapa b) se mantienen tales como se han presentado en el ejemplo 2. Los efluentes hidrocarbonados líquidos obtenidos contienen un contenido en oxígeno atómico inferior a
- 10 80 ppm en peso, siendo el indicado contenido en oxígeno atómico medido por la técnica de adsorción infrarroja descrita en la solicitud de patente US2009/0018374, y contenidos en azufre y nitrógeno inferiores a 2 ppm en peso.

Los principales rendimientos de las fracciones del efluente producido se indican en la tabla 3.

Tabla 3: Rendimientos de las fracciones realizadas después del hidrotratamiento con hidrógeno comprendiendo un 0,8 y un 2% en volumen de CO.

| CO Entrada reactor (% en vol)       | 0,80        | 2,00        |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| Rendimientos (% en peso)            |             |             |
| Agua                                | 8,7         | 8,1         |
| Gas                                 | 6,1         | 7,2         |
| C5+                                 | 85,3        | 84,7        |
| Consumo Hidrógeno (% en peso/carga) | <b>3,00</b> | <b>2,96</b> |

- 15 Respecto a los resultados indicados en las tablas 2 y 3, el aporte de monóxido de carbono permite no solamente una conversión total de la carga sino también una disminución del consumo de hidrógeno. Las propiedades de la fracción C5+ permanecen inalteradas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de destilados medios a partir de una carga que comprende al menos una fracción de carga procedente de una fuente renovable que comprende al menos:

- 5 a) una etapa de hidrotratamiento en la cual la indicada carga se pone en contacto con un catalizador de hidrotratamiento en lecho fijo, comprendiendo el indicado catalizador una función hidrodeshidrogenante y un soporte amorfo, a una temperatura comprendida entre los 200 y los 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la proporción de hidrógeno/carga esté comprendida entre 70 y 1000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga,
- 10 b) una etapa de separación de al menos una parte del efluente procedente de la etapa a) en al menos una fracción gaseosa que comprende hidrógeno, al menos CO y CO<sub>2</sub> y los compuestos C<sub>4</sub>, y al menos un efluente líquido hidrocarbonado,
- c) una etapa de hidroisomerización de al menos una parte del efluente líquido hidrocarbonado separado de la etapa b), en presencia de un catalizador de hidroisomerización en lecho fijo,
- 15 d) una etapa de fraccionamiento del efluente procedente de la etapa c) para obtener al menos una fracción de destilado medio,

y en el cual se reenvía a la etapa a) al menos una parte de la fracción gaseosa separada en la etapa b), comprendiendo la indicada fracción gaseosa reenviada a la etapa a) un contenido en CO comprendido entre un 0,5% y un 3% en volumen.

- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la fracción gaseosa separada de la etapa b) se somete a una etapa de purificación del CO<sub>2</sub> antes de ser reciclada en la etapa a) de hidrotratamiento.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual la carga procedente de fuentes renovables es seleccionada entre los aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, conteniendo triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres.

- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la carga comprende además al menos una fracción de carga hidrocarbonada.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la carga se pone en contacto con un catalizador en lecho fijo a una temperatura comprendida entre los 220 y los 350°C, una presión comprendida entre 1 MPa y 6 MPa, una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la proporción de hidrógeno/carga esté comprendida entre 150 y 750 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga.
- 30

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual, el catalizador de hidrotratamiento utilizado en la etapa a) comprende una función hidrodeshidrogenante que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB, tomado solo o mezclado y un soporte seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.
- 35

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la etapa b) de separación se realiza mediante la combinación de uno o varios separadores de alta y/o baja presión y/o de etapas de destilación y/o de extracción a alta y/o baja presión.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 150 y 500°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 y 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la proporción de hidrógeno/carga esté comprendida entre los 70 y 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de carga.
- 40

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el hidrógeno utilizado en la etapa c) es hidrógeno fresco o hidrógeno de reciclado no convertido en la etapa c) de hidroisomerización y separado en la etapa de fraccionamiento d) o su mezcla.
- 45

10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el hidrógeno utilizado en la etapa c) proviene de al menos una parte de la fracción gaseosa separada en la etapa b).

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el cual, la carga experimenta previamente a la etapa a), una etapa de pre-tratamiento o pre-refinado.