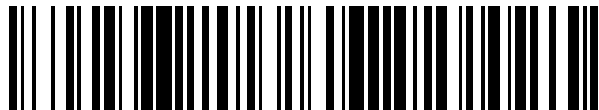


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 645**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/62 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
C10G 49/00 (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2016** E 16305930 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018** EP 3121248

54 Título: **Procedimiento de hidrot ratamiento de materias renovables con un reciclaje de gas optimizado**

30 Prioridad:

24.07.2015 FR 1557053

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2018

73 Titular/es:

IFP ÉNERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, Avenue du Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

CHAPUS, THIERRY;
BAZER-BACHI, FREDERIC;
TELLIER, ELODIE;
SCHARFF, YVES;
FEDOU, STÉPHANE;
CARVALHO, OCTAVIO y
BOUCHER, SÉBASTIEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 667 645 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrot ratamiento de materias renovables con un reciclaje de gas optimizado

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos parafínicos utilizables como carburantes a partir de materias renovables tales como los aceites y las grasas de origen vegetal o animal.

10 El contexto internacional actual está marcado, en primer lugar, por el rápido crecimiento de la necesidad de carburantes, en particular de bases de gasóleo y queroseno, y después, por la importancia de las problemáticas relacionadas con el calentamiento global y la emisión de gases de efecto invernadero. Esto da como resultado un deseo de reducir la dependencia energética con respecto a las materias primas de origen fósil y reducir las emisiones de CO₂. En este contexto, la búsqueda de nuevas cargas procedentes de fuentes renovables constituye un desafío de importancia creciente. Entre estas cargas se pueden citar, por ejemplo, los aceites vegetales (alimenticios o no) o procedentes de algas y las grasas animales.

20 Estas cargas están compuestas principalmente de triglicéridos y de ácidos grasos libres, comprendiendo estas moléculas unas cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 24, y un número de insaturaciones generalmente comprendido entre 0 y 3, con unos valores más elevados para los aceites de algas, por ejemplo. Las cargas renovables contienen impurezas tales como compuestos nitrogenados, y metales presentes en forma de fosfolípidos que contienen elementos como el fósforo, el calcio, el magnesio, el hierro, el potasio y el sodio.

25 La masa molecular muy elevada (> 600 g/mol) de los triglicéridos y la viscosidad elevada de las cargas consideradas hacen que su utilización directa o en mezcla en las bases de carburantes conlleve dificultades para los motores modernos. Sin embargo, las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los triglicéridos son esencialmente lineales y su longitud (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en las bases carburantes.

30 Por lo tanto es necesario transformar estas cargas para obtener unas bases carburantes (incluyendo el diésel y el queroseno) de buena calidad que respondan, en particular, a las especificaciones directamente o después de la mezcla con otros cortes procedentes de petróleo crudo. El diésel debe responder a la especificación EN590 y el queroseno debe satisfacer a las exigencias descritas en el "International Air Transport Association material (IATA) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications" como ASTM D1655.

35 Un posible enfoque es la transformación catalítica de triglicéridos en carburante parafínico desoxigenado en presencia de hidrógeno (hidrot ratamiento).

40 Durante el hidrot ratamiento, las reacciones sufridas por la carga que contiene los triglicéridos son las siguientes:

* la reacción de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos de los triglicéridos y ésteres,

45 * las reacciones de desoxigenación según dos vías de reacción:

o la hidrodeshidrogenación (HDO) que conduce a la formación de agua por consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos de número de carbono (C_n) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales,

50 o la descarboxilación/descarbonilación que conduce a la formación de óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO₂) y a la formación de hidrocarburos que cuenta un carbono menos (C_{n-1}) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales,

55 * las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN), por la cual se designa las reacciones permiten quitar el nitrógeno de la carga con la producción de NH₃.

60 La hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas (doble enlaces carbono-carbono) es altamente exotérmica y el aumento de temperatura provocada por la liberación de calor puede llevar a niveles de temperatura en los que la parte de las reacciones de descarboxilación se vuelve significativa. Las reacciones de hidrodeshidrogenación, y las reacciones de descarboxilación son también unas reacciones exotérmicas. La hidrodeshidrogenación está generalmente favorecida a más baja temperatura con respecto a la descarboxilación/descarbonilación que induce a una pérdida de rendimiento. Las reacciones de hidrodeshidrogenación son más difíciles y necesitan unas temperaturas superiores a la hidrogenación y a la hidrodeshidrogenación.

65 En consecuencia, un control estricto de la temperatura en la sección hidrot ratamiento es necesaria, una temperatura

demasiado elevada presenta el inconveniente de favorecer las reacciones secundarias indeseadas como la polimerización, el craqueo, el depósito de coque y la desactivación del catalizador.

Técnica anterior

5 Así, el documento EP 1 741 768 A1 que describe un procedimiento de hidrot ratamiento de una carga que comprende una carga fresca de aceite vegetal que contiene más del 5% en peso de ácidos grasos libres, lo que crea unas reacciones indeseables. A fin de atenuar este problema, se propone un procedimiento de producción de gasoil en el que una carga se hidrot rata y después se isomeriza, comprendiendo dicha carga una carga fresca que
10 contiene más del 5% en peso de ácidos grasos libres y al menos un agente diluyente, realizándose la etapa de hidrot ratamiento a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y estando la relación de agente diluyente con la carga fresca en el intervalo de 5 a 30 en peso. El agente diluyente puede ser un compuesto hidrocarbonado de origen biológico o no, y es preferentemente un producto reciclado procedente del procedimiento. El documento EP 1 741 768 A1 describe también que el contenido de la carga fresca (aceite vegetal) en la carga total que entra en
15 la etapa de hidrot ratamiento es inferior al 20% en peso.

Así, se adelanta que la gran dilución de la carga fresca antes de su hidrot ratamiento permite reducir la producción de productos procedentes de reacciones secundarias y mejorar la vida útil del catalizador para permitir condiciones de realización estables durante aproximadamente 9 meses.

20 Sin embargo, el procedimiento propuesto en el documento EP 1 741 768 A1 tiene los inconvenientes siguientes:

- la cantidad de reciclaje para proporcionar la cantidad necesaria de agente diluyente es muy elevada. La utilización de un alto caudal de líquido conlleva una pérdida de carga elevada y necesita una transformación considerable de
25 las unidades existentes a fin de adaptar las dimensiones necesarias del reactor.

- el consumo de hidrógeno se reduce promoviendo la desoxigenación mediante reacciones de descarboxilación (formación de CO y de CO₂) gracias a una selección apropiada del catalizador de hidrot ratamiento. Sin embargo, la desoxigenación de los triglicéridos por descarboxilación provoca una pérdida importante en el rendimiento de parafinas, una pérdida de la actividad del catalizador debido al efecto inhibitor del CO y una corrosión incrementada debido a la presencia de CO₂.

El documento US2009/0318737 describe un procedimiento para producir unos carburantes (diésel) procedentes de materias primas renovables tales como los aceites y grasas de origen vegetal y animal. El procedimiento consiste en tratar una primera parte de una materia prima renovable por hidrogenación y por desoxigenación en una primera zona de reacción y una segunda parte de una materia prima renovable por hidrogenación y por deshidrogenación en una segunda zona de reacción. Una parte del producto hidrocarbonado líquido obtenido se recicla en la primera zona de reacción para aumentar la solubilidad del hidrógeno de la mezcla de reacción utilizando una relación de reciclaje en la primera parte de materias primas renovables, comprendido entre 2 y 8 en volumen (relación másica entre 1,7 y 6,9). El documento US2009/0318737 describe por lo tanto un índice de reciclaje local sobre el primer lecho comprendido entre 2 y 8 en volumen (relación másica entre 1,7 y 6,9). El hecho de maximizar la cantidad de hidrógeno en la fase líquida permite reducir el índice de desactivación del catalizador, lo que permite reducir la presión, favorecer las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y reducir las reacciones de hidrodeseoxigenación, y por lo tanto reducir el consumo de hidrógeno. No se da ninguna información en cuanto a la cantidad de nitrógeno en las materias primas y los efluentes parafínicos.

El documento US2009/0082606 describe un procedimiento de producción de gasoil a partir de cargas procedentes de fuentes renovables tales como los aceites vegetales. El procedimiento consiste en tratar dicha carga en una zona de reacción por hidrogenación y por desoxigenación en presencia de hidrógeno para producir unas parafinas entre 8 y 24 átomos de carbono. Una porción del producto líquido de reacción se recicla en la zona de reacción a una relación de reciclaje sobre carga en volumen comprendida entre 2 y 8 (relación másica entre 1,7 y 6,9). Es la parte líquida del producto de reacción después de la separación de los compuestos gaseosos la que se recicla en la zona de reacción. El documento US2009/0082606 describe por lo tanto un índice de reciclaje líquido comprendido entre 2 y 8 en volumen o entre 1,7 y 6,9 (másico).

La solicitud EP 2 226 375 A1 describe un procedimiento de hidrogenación en continuo de una carga procedente de fuentes renovables que contienen triglicéridos en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos catalíticos que comprenden un catalizador de hidrogenación y dispuestos en serie, en el que la carga, el gas que contiene el hidrógeno y un agente diluyente se inyectan en los lechos catalíticos en condiciones de hidrogenación.
60 La carga se introduce por una inyección escalonada de manera que los diferentes lechos catalíticos reciben cada vez más carga en el sentido de flujo. El agente diluyente se añade únicamente a los flujos de carga y de gas que contiene hidrógeno que entra en el primer lecho catalítico, estando el agente diluyente compuesto por el producto de hidrogenación formado en cada lecho catalítico además del agente diluyente añadido, que es una fracción del producto hidrogenado obtenido por el procedimiento según la invención y que se recupera a la salida del reactor después de la separación. Esta limitación de la cantidad de producto reciclado en el reactor permite limitar el caudal total en el reactor, y después la carga hidráulica aguas abajo del reactor. Así, el primer lecho catalítico se alimenta
65

por una mezcla constituida de un flujo parcial de carga F1, de un flujo parcial de gas que contiene hidrógeno H1 y del agente diluyente líquido añadido reciclado. El segundo lecho catalítico se alimenta con una mezcla constituida de un flujo parcial de carga F2, de un flujo parcial de gas que contiene hidrógeno H2 así como del producto hidrogenado procedente del lecho 1, del gas que contiene el hidrógeno no reaccionado y del agente diluyente añadido en la entrada del lecho 1. La relación en peso de agente diluyente sobre la carga es esencialmente la misma en la entrada de todos los lechos catalíticos y es inferior o igual a 4. La solicitud EP 2 226 375 A1 describe por lo tanto un índice de dilución para cada lecho que tiene en cuenta solamente los flujos líquidos y no tiene en cuenta los flujos de gas.

Se conoce que la utilización de un índice de reciclaje líquido importante permite una mejor gestión de la exotermia y en particular una conservación de la diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y de entrada de cada zona catalítica en un intervalo aceptable para la explotación industrial del procedimiento.

La solicitante ha puesto en evidencia, no obstante, que un procedimiento de hidrotreamiento de cargas procedentes de fuentes renovables que utiliza una inyección escalonada de cargas en las diferentes zonas catalíticas permitía una buena gestión de la exotermia sin imponer un reciclaje líquido importante en las diferentes zonas catalíticas, gracias al caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica que representa más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotreamiento.

Resumen de la invención

El objetivo de la presente invención es entonces proponer un procedimiento de hidrotreamiento de cargas renovables que permite una gestión mejorada de la exotermia limitando al mismo tiempo la cantidad de líquido reciclado.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de hidrotreamiento de una carga procedente de fuentes renovables para producir unos hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en un reactor de lecho fijo que tiene varias zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprende cada una al menos un catalizador de hidrotreamiento en el que:

a) el flujo de la carga total F se divide en un número de diferentes flujos parciales de carga F1 a Fn igual al número de zonas catalíticas n, con n un número entero, comprendido entre 1 y 10 en el reactor, inyectándose el primer flujo de carga F1 en la primera zona catalítica Z1, inyectándose el segundo flujo parcial de carga F2 en la segunda zona catalítica Z2 y así sucesivamente, si n es superior a 2, operando el procedimiento de hidrotreamiento a una temperatura comprendida entre 180 y 400°C, a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, y con una relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga comprendido entre 150 y 15000 Nm³/m³, representando el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotreamiento, para producir a la salida de reactor al menos un efluente que contiene unos hidrocarburos parafínicos,

b) dicho efluente procedente de la etapa a) está sometido a al menos una etapa de separación que permite separar al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos,

c) al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos se recicla en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes de manera que

- el índice de reciclaje local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn sea inferior o igual a 2, preferentemente 1,7 de manera más preferida 1,5.

- el índice de dilución local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseosos diluyentes introducidos en la zona catalítica n y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn sea inferior a 4, preferentemente inferior a 3,8, de manera preferida inferior a 3,5, de manera muy preferida inferior a 3, de manera más preferida inferior a 2,5 y de manera aún más preferida inferior a 2.

Una ventaja de la presente invención es proporcionar un procedimiento que, a pesar de la utilización de un índice de reciclaje líquido bajo y, en particular, inferior a 2 sobre cada una de las zonas catalíticas, permite una gestión optimizada de la exotermia dentro de las diferentes zonas catalíticas, en particular gracias a la combinación de dicho índice de reciclaje bajo sobre cada una de las zonas catalíticas y de un alto caudal de hidrógeno en la entrada del primer lecho.

Otra ventaja de la presente invención se basa en la utilización de un reciclaje líquido bajo que facilita los "revamping" de unidades existentes. Se entiende por "revamping" según la terminología anglosajona o desbloqueo, la revisión del diseño de un equipo que ya está en funcionamiento y que no son necesariamente unas unidades de hidrotreamiento de aceites vegetales, pero pueden ser, por ejemplo, unidades de hidrotreamiento de cargas fósiles

tipo diésel, para incrementar la producción, los rendimientos técnicos, económicos y medioambientales así como la fiabilidad.

5 Otra ventaja de la presente invención se basa en la disminución de la cantidad de reciclaje líquido necesario, lo que limita la pérdida de carga y permite la utilización de reactores de dimensiones más pequeñas, la inyección del hidrógeno concentrado en la cabeza del reactor permite conservar una buena distribución sobre el lecho catalítico.

10 Otra ventaja de la invención, en el caso preferido en el que el reciclaje gaseoso rico en hidrógeno se inyecta al 100% en la cabeza del reactor, es no tener que inyectar gas en las zonas de enfriamiento rápido (quenich) entre los lechos, lo que simplifica considerablemente el diseño de estas zonas así como el control alrededor de estas zonas.

15 Otra ventaja de la presente invención consiste en favorecer la vía hidrodeshidrogenación por eliminación del oxígeno y la formación de agua, más que la eliminación del oxígeno por unas reacciones de descarboxilación por el control de las temperaturas adaptadas a la hidrodeshidrogenación en la entrada de cada zona catalítica. Las ventajas aportadas por esta solución son un aumento del rendimiento de los hidrocarburos parafínicos, y la reducción de la cantidad de CO/CO₂ formado, lo que permite limitar el efecto inhibitor del CO sobre la actividad del catalizador de hidrot ratamiento y permite así una reducción de la cantidad de catalizador utilizado. El hecho de favorecer la vía hidrodeshidrogenación permite también reducir la corrosión debido a la presencia de CO₂ en el reactor y disminuir las necesidades en amina necesaria para separar el CO₂.

20 Descripción de la invención

25 El procedimiento según la presente invención consiste en convertir en hidrocarburos parafínicos, y más precisamente en destilados medios (queroseno y/o gasóleos) una amplia gama de cargas de origen renovable, esencialmente compuestas de triglicéridos y de ácidos grasos. Estas cargas se caracterizan generalmente por una masa molar elevada (superior a 800 g/mol lo más frecuentemente), y las cadenas de ácidos grasos que los componen tienen un número de átomos de carbono generalmente comprendido entre 4 y 30, alcanzando incluso valores superiores y un número de insaturaciones por cadena generalmente comprendido entre 0 y 3, con unos valores superiores que se pueden alcanzar para algunas cargas específicas.

30 Las cargas procedentes de fuentes renovables según la invención se seleccionan ventajosamente entre los aceites vegetales, los aceites de algas o algas, los aceites de pescados, los aceites alimenticios usados, y las grasas de origen vegetal o animal, o unas mezclas de tales cargas, que contiene unos triglicéridos y/o unos ácidos grasos libres y/o unos ésteres.

35 Entre las cargas que se pueden convertir mediante el procedimiento según la presente invención, se pueden citar, no siendo esta lista exhaustiva: los aceites vegetales tales como los aceites de colza, de Jatropha, de soja, de palma, de girasol, de oliva, de copra, de camelina, unos aceites de pescado o unos aceites de algas heterótrofas o autótrofas, o también grasas animales tales como el sebo de buey, o también unos residuos procedentes de la industria papelera (tales como el "tall oil"), o unas mezclas de estas diversas cargas.

40 Todas estas cargas contienen unos contenidos en oxígeno elevados, así como, en cantidades muy variables según el origen de las cargas, unos compuestos azufrados, pero también unos compuestos nitrogenados, y unos metales como el fósforo, el calcio, el magnesio, el potasio o el sodio. El contenido en metales puede ir hasta 2500 ppm. Los contenidos en nitrógeno y en azufre están generalmente comprendidos entre 1 ppm y 100 ppm en peso aproximadamente y preferentemente inferiores a 100 ppm, según su naturaleza. Pueden alcanzar hasta el 1% en peso sobre unas cargas particulares.

45 La carga tratada puede ser bruta, o puede haber sufrido un tratamiento de refinado o prerinado, cuyo objetivo es disminuir el contenido en metales. Esta etapa de pretratamiento puede haber sido realizada previamente, o en una sección de pretratamiento colocada aguas arriba del reactor de hidrot ratamiento. Esta etapa opcional de pretratamiento puede consistir en un tratamiento térmico, asociado a un paso sobre unos sólidos tales como aluminas o sílice-aluminas, o también un tratamiento con vapor de agua, o también un tratamiento con ácido como, por ejemplo, el ácido fosfórico, o también un tratamiento por resina intercambiadora de iones, o también una asociación de varias de estas etapas de pretratamiento. De manera general, el pretratamiento puede incluir cualquier método (desgomado, desfosfatación, etc.) conocidos por el experto en la materia que trata del refinado del aceite con fines alimentarios.

50 Hidrot ratamiento

60 El procedimiento según la invención se refiere a un procedimiento de hidrot ratamiento de una carga procedente de fuentes renovables para producir unos hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en un reactor de lecho fijo que tiene varias zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprenden cada una al menos un catalizador de hidrot ratamiento.

65 Según la invención, dicha carga se mezcla con un gas rico en hidrógeno, que puede también contener otros

compuestos hidrocarburos inertes, es decir que no reaccionan como tales sobre los catalizadores de hidrot ratamiento, al contrario de los constituyentes de la carga. El hidrógeno puede proceder ventajosamente de un suplemento de hidrógeno y/o del reciclaje del gas rico en hidrógeno procedente de la etapa b) de separación aguas abajo de la etapa de hidrot ratamiento y/o del reciclaje del gas rico en hidrógeno procedente de una etapa ulterior del procedimiento de hidrot ratamiento según la invención y preferentemente de una etapa de separación aguas abajo de la etapa ulterior de hidroisomerización. En la práctica, el hidrógeno de suplemento puede provenir del reformado al vapor o del reformado catalítico, y su pureza en hidrógeno está lo generalmente comprendida entre el 75 y el 99,9% en volumen, siendo los otros gases presentes generalmente el metano, el etano, el propano y el butano. El gas rico en hidrógeno procedente de la etapa b) de separación aguas abajo de la etapa de hidrot ratamiento o también procedente de la etapa de separación aguas abajo de la etapa de hidroisomerización opcional sufre de manera preferida previamente uno o varios tratamientos de purificación intermedio antes de reciclarse en el procedimiento de hidrot ratamiento y/o en la etapa opcional de hidroisomerización.

Para una comprensión más fácil de la presente invención, se dan las definiciones siguientes. Hacen referencia a la figura 2. El reactor de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención puede contener un número variable n de zonas catalíticas.

Se entiende por zona catalítica un lecho catalítico. Cada zona catalítica puede comprender una o varias capas de catalizadores, idénticas o diferentes, eventualmente complementada por unas capas inertes. Las zonas catalíticas pueden contener unos catalizadores idénticos o diferentes.

Conforme a la invención, el reactor comprende un número n de zonas catalíticas, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 6, de manera preferida entre 2 y 5, de manera muy preferida entre 2 y 4, y de manera aún más preferida entre 2 y 3.

En un modo de realización muy preferido, el reactor comprende 2 zonas catalíticas.

Todos los flujos son expresados en caudal másico.

F: flujo total de la carga renovable tratada en el procedimiento

F1: flujo parcial de la carga introducido en la primera zona catalítica Z1

F2: flujo parcial de la carga introducido en la segunda zona catalítica Z2

F3: flujo parcial de la carga introducido en la tercera zona catalítica Z3 y así consecutivamente

F n : flujo parcial de la carga introducido en la última zona catalítica Z n

RL1: flujo de reciclaje líquido, reciclado en la primera zona catalítica Z1

RL2: flujo de reciclaje líquido, reciclado en la segunda zona catalítica Z2 y así consecutivamente

RL n : flujo de reciclaje líquido, reciclado en la última zona catalítica Z n

RG1: flujo gaseoso reciclado en la primera zona catalítica Z1, comprendiendo el flujo gaseoso mayoritariamente hidrógeno.

RG2: flujo gaseoso reciclado en la segunda zona catalítica Z2, comprendiendo el flujo gaseoso mayoritariamente hidrógeno.

y así consecutivamente

RG n : flujo gaseoso reciclado en la última zona catalítica Z n , comprendiendo el flujo gaseoso mayoritariamente hidrógeno.

Cuando un suplemento de gas que contiene hidrógeno se efectúa a nivel de cualquier zona catalítica, el caudal másico de este suplemento se añade al caudal másico del flujo gaseoso reciclado de dicha zona y por lo tanto contabilizado en RG1, ... RG n .

A continuación en todo el texto, se entiende por índice de reciclaje local sobre cada una de las zonas catalíticas (TR n), la relación másica entre la suma de los flujos de reciclaje líquido que alimenta las zonas catalíticas Z1 a Z n -1 y del flujo líquido introducido en la zona catalítica Z n sobre el flujo parcial de la carga introducida en la zona catalítica Z n (F n).

En efecto, la cantidad total de reciclaje líquido que atraviesa la zona catalítica Zn comprende el reciclaje líquido introducido en las zonas catalíticas Z1 a Zn-1 (RL1 + RL2 + ... RLn-1) y que alimenta y atraviesa las zonas catalíticas Z1 a Zn-1 después la zona catalítica Zn así como el reciclaje líquido introducido en la zona catalítica Zn (RLn).

5 Así, se expresa el índice de reciclaje local sobre cada uno de los lechos mediante la fórmula siguiente:

$$TRn = (RL1 + RL2 + \dots + RLn-1 + RLn)/Fn$$

10 En lo que se refiere a la zona catalítica 1, el índice de reciclaje local sobre la zona catalítica 1 es la relación másica entre el flujo del reciclaje líquido enviado en la primera zona catalítica Z1 (RL1) y el flujo parcial de la carga introducida en la primera zona catalítica 1 (F1): $TR1=RL1/F1$.

15 A continuación en el texto, se entiende por índice de dilución de la carga sobre cada una de las zonas catalíticas (TDn), la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseoso diluyentes, que llega en la zona catalítica n y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn.

20 Para el cálculo del índice de dilución, se tiene en cuenta la dilución de la carga al mismo tiempo por los flujos líquidos y gaseosos. La cantidad de los flujos líquidos y gaseosos, diluyentes, que atraviesan la zona catalítica n comprende el reciclaje líquido introducido en la zona catalítica n-1 (RLn-1) que atraviesa el lecho n, conteniendo el reciclaje gaseoso constituido del gas el hidrógeno no reaccionado en la zona catalítica n-1 (RGn-1), el reciclaje líquido y gaseoso introducido en la zona catalítica n (RLn + RGn), así como el producto hidrotratado procedente de la zona catalítica n-1. Se considera que la conversión de la carga en cada lecho catalítico es del 100%, la cantidad de producto hidrotratado procedente de la zona catalítica n-1 es por lo tanto igual a la cantidad de carga introducida en la zona catalítica n-1 (Fn1).

25 Así, el índice de dilución sobre cada una de las zonas catalíticas definido según la invención mediante la fórmula siguiente:

$$30 \quad TDn = ((F1 + \dots + Fn-1) + (RL1 + \dots + RLn-1 + RLn) + (RG1 + \dots + RGn-1 + RGn))/Fn$$

35 En particular, para lo que se refiere a la zona catalítica 1, el porcentaje de dilución de la carga sobre la zona catalítica 1 es la relación másica entre el flujo del reciclaje líquido y gaseoso diluyentes, enviado en la primera zona catalítica Z1 (RL1 + RG1) y el flujo parcial de la carga introducida en la primera zona catalítica 1 (F1): $TD1 = (RL1+RG1)/F1$.

40 Conforme a la etapa a) del procedimiento según la invención, el flujo de la carga total F está dividido en un número de diferentes flujos parciales F1 a Fn igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, siendo el primer flujo parcial de carga F1 inyectado en la primera zona catalítica, siendo el segundo flujo parcial de carga F2 inyectado en la segunda zona catalítica y así sucesivamente, si n es superior a 2, dicho procedimiento de hidrotratamiento que opera a una temperatura comprendida entre 180 y 400°C, a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 15 MPa a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, y con una relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga está comprendido entre 150 y 1500 Nm³/m³, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica que representa más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento, para producir en la salida de reactor al menos un efluente que contiene unos hidrocarburos parafínicos.

50 Salvo durante la fase de inicio del procedimiento, al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene unos hidrocarburos parafínicos procedente de la etapa b) de separación se recicla en la primera zona catalítica Z1 y en las zonas catalíticas siguientes Zn. Dicha fracción líquida que contiene unos hidrocarburos parafínicos tiene por lo tanto la función de agente diluyente líquido para la carga.

55 La sección de hidrotratamiento del procedimiento está diseñada a fin de convertir totalmente las cargas tratadas, por lo tanto el reciclaje líquido producido es un flujo de hidrocarburos parafínicos cuyo contenido en oxígeno es muy débil y preferentemente inferior al límite de detección analítico, y está esencialmente compuesto de parafinas. En consecuencia, este reciclaje líquido es inerte frente a reacciones de hidrotratamiento que tienen lugar en las diferentes zonas catalíticas, y tiene así totalmente la función de diluyente líquido de la carga, lo que permite limitar la elevación de la temperatura en la primera zona catalítica así como en las zonas catalíticas siguientes, debido a la exotermia de las reacciones que se producen allí.

60 Durante la fase de inicio, se puede inyectar una amplia gama de hidrocarburos como agente diluyente líquido, como por ejemplo un gasoil ligero cortado hasta que esté disponible suficiente producto hidrotratado para reciclarse en la primera zona catalítica Z1 y en las zonas catalíticas siguientes Zn.

65 Conforme a la invención, dicho procedimiento de hidrotratamiento opera a una temperatura comprendida entre 180 y 400°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 200 y 350°C, a una presión comprendida entre 0,1

MPa y 15 MPa, preferentemente comprendida entre 0,5 y 10 MPa, y de manera preferida comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ y 10 h^{-1} , y con una relación entre el caudal de hidrógeno total y el caudal de carga total comprendida entre 150 y $1500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

5 Como se ha indicado anteriormente, el hidrógeno se utiliza en exceso. En el procedimiento según la invención, la cantidad de hidrógeno total utilizada en dicho procedimiento es tal que la relación entre el caudal de hidrógeno total y el caudal de carga total está comprendida entre 150 y $1500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, preferentemente entre 400 y $1200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, preferentemente entre 600 y $900 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

10 Preferentemente, la velocidad espacial horaria definida como la relación entre el caudal volúmico total de carga tratada y el volumen total de catalizador en la sección de hidrot ratamiento está comprendida entre $0,1$ y 5 h^{-1} , y de manera preferida entre $0,1$ y 3 h^{-1} .

15 El procedimiento de hidrot ratamiento según la invención puede operar ventajosamente a contracorriente o a co-corriente ascendente o a co-corriente descendente y preferentemente a co-corriente descendente.

20 Un criterio esencial de la invención se basa en el hecho de que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica que representa más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento, preferentemente más del 90% y de manera preferida, la totalidad del caudal másico de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento, se envía a la primera zona catalítica Z1.

25 La utilización de un alto caudal de gas en la entrada de la primera zona catalítica Z1 permite la utilización de un caudal de reciclaje líquido bajo en todas las zonas catalíticas, y en particular en la primera zona (beneficiándose las siguientes zonas de la dilución procedente de la carga tratada en los lechos superiores). En efecto, la utilización de un alto caudal de gas en la entrada de la primera zona catalítica Z1 constituye un volumen de gas reactivo que se calienta absorbiendo una parte de la exotermia de la reacción. Ya no es necesario un caudal de reciclaje líquido muy elevado para gestionar la exotermia. Esto permite utilizar unos reactores de hidrot ratamiento de dimensiones comparables con las de los reactores de hidrot ratamiento de cortes de petróleos como los gasóleos (y por lo tanto limitar los costes), limitar las pérdidas de carga y evitar los fenómenos de congestión del reactor.

30 La utilización de una cantidad de hidrógeno importante a nivel de la primera zona catalítica permite también facilitar la transferencia del hidrógeno de la fase gas hacia la fase líquido y por lo tanto hacia el catalizador. En efecto, en el procedimiento según la invención, y en particular en la 1ª zona catalítica, la eficacia global de la reacción de hidrodeseoxigenación está potencialmente limitada por la intensidad de esta transferencia. En efecto, el catalizador no se utiliza siempre de manera óptima en las primeras fases de la reacción de hidrodeseoxigenación debido a la dificultad para alimentar el catalizador en hidrógeno. La transferencia del gas hacia el líquido sigue siendo importante, pero aún no es suficiente para corresponder a la demanda de hidrógeno para convertir la carga. El aumento del caudal de hidrógeno en la primera zona catalítica va en el sentido de un aumento de la transferencia gas-líquido, y por lo tanto una mejor aportación de hidrógeno hacia el catalizador. Éste se utiliza por lo tanto de manera óptima, estando la eficacia global del reactor menos limitada por la intensidad de transferencia gas-líquido. En la iso-conversión de la carga, se optimiza así la cantidad de catalizador a utilizar en el reactor, y en particular en la primera zona catalítica.

45 En el caso en el que más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento se envía hacia la primera zona catalítica, se pueden inyectar ventajosamente uno o varios flujos de hidrógeno entre las zonas catalíticas después de la primera zona.

50 Por otro lado, se ha descubierto que era ventajoso inyectar la carga en las diferentes zonas catalíticas (caudal másico F1 inyectado en la zona Z1, F2 en la zona Z2, etc.) haciendo así que se inyecten unas proporciones crecientes de cargas en las zonas catalíticas sucesivas. Esto se traduce por la relación siguiente:

$F(n-1)/F$ inferior o igual a F_n/F , para el caso general en el que n es el número de zonas catalíticas utilizadas.

55 Así, preferentemente, los diferentes flujos parciales de carga se inyectan en las zonas catalíticas sucesivas en proporciones crecientes de tal manera que F_1/F sea inferior o igual a F_2/F , el mismo inferior o igual a F_3/F , y así sucesivamente hasta que $F(n-1)/F$ sea inferior o igual a F_n/F .

60 La ventaja aportada por tal distribución de la carga en las diferentes zonas catalíticas sucesivas reside en el hecho de que las temperaturas de salida de las diferentes zonas siguen un perfil creciente, lo que permite ajustar la diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y de entrada de cada zona catalítica para que sea comparable para cada zona catalítica.

65 Los flujos parciales de carga inyectados en la entrada de las zonas catalíticas situadas aguas abajo de la primera zona catalítica Z1 pueden ventajosamente ser estrictamente idénticos al flujo de carga inyectado en la entrada de la zona Z1, pero también ser una carga de origen renovable pero de naturaleza diferente.

Así, la carga total se distribuye en diferentes flujos F1, F2, ..., Fn alimentando las diferentes zonas catalíticas sucesivas. Un suplemento de gas rico en hidrógeno puede inyectarse eventualmente aguas arriba de la primera zona catalítica Z1, así como entre las zonas catalíticas Zn y Zn+1 después de la primera. El flujo de carga F1 eventualmente adicionado de un suplemento de gas que contiene hidrógeno se mezcla con un flujo de reciclaje líquido y gaseoso (RL1 y RG1) preferentemente, antes de que dicho flujo de carga F1 se envíe a la primera zona catalítica Z1, o directamente en la primera zona catalítica Z1. Asimismo, el flujo de carga (F2) eventualmente adicionado de un suplemento de gas que contiene hidrógeno se mezcla con un flujo de reciclaje líquido RL2 y eventualmente gaseoso RG2 en el caso en el que el 100% del caudal másico de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento no se envíe a la primera zona catalítica Z1 y así sucesivamente hasta la n-ésima zona catalítica.

De la misma manera, los flujos parciales de carga inyectados en las zonas catalíticas aguas abajo de la primera zona F2 a Fn, eventualmente adicionados de un suplemento de gas que contiene hidrógeno, y mezclados a los flujos de reciclaje líquidos correspondientes RL2 a RLn y eventualmente a los flujos de reciclaje gaseoso RG2 a RGn, se mezclan con los compuestos procedentes de las zonas catalíticas anteriores, preferentemente en unas zonas de mezcla, entre dichas zonas catalíticas. Dichos flujos parciales de carga se pueden enviar directamente también eventualmente a las zonas de mezcla entre las zonas catalíticas antes de su mezcla.

Los flujos que entran en la segunda zona catalítica son, por lo tanto:

- la carga inyectada en la entrada de zona Z2 (F2), tal que la relación másica F2/F sea superior o igual a la relación másica F1/F,

- el reciclaje líquido inyectado en la entrada de zona Z2 (RL2), compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos,

- el reciclaje gaseoso inyectado en la entrada de la zona Z2 (RG2), compuesto mayoritariamente de hidrógeno, incluyendo un eventual suplemento de gas que contiene hidrógeno también contabilizado en RG2,

- los flujos procedentes de la zona catalítica líquidos y gaseosos procedentes de la zona catalítica 1: (RL1+RG1+F1 en caudal másico):

- siendo RL1 el reciclaje líquido inyectado en la entrada de la zona Z1, y compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos y habiendo atravesado la zona Z1,

- siendo RG1 el reciclaje gaseoso inyectado en la entrada de la zona Z1, y compuesto mayoritariamente de hidrógeno que no ha reaccionado en la zona Z1,

- correspondiendo F1 al efluente hidrot ratado formado por la conversión de la carga en la zona Z1, considerando que las condiciones de realización aplicadas permiten obtener un 100% de conversión de la carga en cada zona catalítica. Los hidrocarburos líquidos presentes en este efluente están libres de oxígeno y son casi exclusivamente unos hidrocarburos parafínicos.

Antes de la introducción en el procedimiento de hidrot ratamiento, la temperatura de los flujos parciales de carga F1, F2, ..., Fn es ventajosamente inferior a 150°C. Debe ser suficiente para permitir una disminución de viscosidad suficiente y por lo tanto una transferencia adecuada de los depósitos de almacenamiento hasta la sección de reacción del hidrot ratamiento. No es ni útil ni deseable llevar la temperatura de la carga a valores superiores en ausencia de hidrógeno, a fin de evitar cualquier degradación de las cargas tras una polimerización y tras la coquización por ejemplo, y controlar la temperatura de entrada de las zonas catalíticas después de la primera.

De la misma manera, la temperatura del reciclaje gaseoso RG1 a RGn inyectado, eventualmente mezclado con hidrógeno de suplemento en la entrada de las zonas catalíticas Z1 a Zn compuesto mayoritariamente de hidrógeno, que se mezcla a los flujos parciales de carga, es lo más baja posible, compatible con la operación del procedimiento, ya que es ventajoso para el procedimiento mezclar la carga con hidrógeno a baja temperatura, a fin de disminuir la temperatura por un efecto de enfriamiento rápido, aplicado a los productos hidrocarburos que salen de las diferentes zonas catalíticas.

La temperatura del flujo total (líquido + gaseoso) inyectado en la entrada de la zona catalítica Z1 (carga + reciclaje líquido + reciclaje gaseoso + eventualmente H2 suplementario) debe ajustarse cuidadosamente.

Sin embargo, teniendo lugar las reacciones de hidroxidesoxigenación y/o de descarboxilación en las zonas catalíticas que son exotérmicas, la temperatura aumenta a medida que la carga se transforma en las diferentes zonas catalíticas.

Preferentemente, la temperatura en la entrada de la primera zona catalítica Z1 es superior a 180°C, de manera preferida superior a 200°C, y la temperatura a la salida de dicha primera zona es preferentemente inferior a 350°C, de manera preferida inferior a 320°C, y de manera preferida inferior a 300°C.

5 La temperatura en la entrada de cada una de las zonas catalíticas después de la primera debe también controlarse de manera que la temperatura de la mezcla en la salida de una zona catalítica anterior no sea demasiado elevada, a fin de evitar las reacciones secundarias tales como la polimerización, el craqueado y la desactivación del catalizador.

10 Las temperaturas en la entrada de las zonas catalíticas después de la primera pueden ventajosamente ser superiores a la en la entrada de la zona anterior, generalmente inferior a 300°C y de manera preferida inferior a 280°C.

15 La temperatura en la salida de al menos una zona catalítica después de la primera es preferentemente superior a 260°C, preferentemente superior a 280°C. Las temperaturas en la salida de cada una de las zonas catalíticas después de la primera son preferentemente inferiores a 400°C, y de manera aún más preferida inferior a 380°C, y de manera más preferida inferior a 350°C.

20 Generalmente, se mantiene una diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y de entrada de cada zona catalítica comprendida entre 1 y 80°C, preferentemente entre 20 y 78°C, de manera preferida entre 25 y 75°C.

25 Los flujos parciales de carga F2 a Fn, adicionado de reciclajes líquidos RL2 a RLn y de reciclajes RG2 a RGn, inyectados en las zonas catalíticas situadas aguas abajo de la primera zona catalítica Z1, en las que se mezclan con el efluente hidrotratado que proviene de la zona n-1, permiten una disminución de la temperatura del producto hidrotratado formado y por lo tanto un control de la temperatura en la entrada de la zona catalítica siguiente. Las mismas familias de reacciones se producen en la zona Zn y la zona Zn-1, con una cinética un poco más rápida en la zona Zn-1 debido a una temperatura media superior.

30 Según una variante preferida, unas válvulas de regulación de los flujos parciales de carga, de reciclaje líquido y de gas que contiene hidrógeno se pueden controlar por los valores de temperatura en la entrada de la primera zona catalítica y de diferencia de temperatura de salida y de entrada de cada zona catalítica a fin de ajustar los flujos parciales de carga y de hidrógeno, así como el flujo del reciclaje líquido durante el funcionamiento. Asimismo, el control de la temperatura se puede realizar variando la temperatura de la carga y/o del hidrógeno inyectado y/o del reciclaje líquido y gaseoso. De esta manera, se mantiene la temperatura deseada en la entrada de las zonas catalíticas y/o el delta de temperatura en las zonas catalíticas y preferentemente se ajusta el perfil de temperatura que aumenta en las zonas catalíticas.

35 Conforme a la invención, al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos se recicla en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes, de manera que

40 - el índice de reciclaje local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn sea inferior o igual a 2, preferentemente inferior o igual a 1,7, de manera preferida inferior o igual a 1,5.

45 Se conoce que la utilización de un porcentaje de reciclaje líquido importante permite una mejor gestión de la exotermia y en particular un mantenimiento de la diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y de entrada de cada zona catalítica en una gama aceptable para la explotación industrial del procedimiento. De manera sorprendente, a pesar de la utilización de un índice de reciclaje líquido bajo, la presente invención permite una gestión optimizada de la exotermia dentro de las diferentes zonas catalíticas gracias a la combinación de dicho porcentaje de reciclaje bajo y de un alto caudal de hidrógeno a la entrada del primer lecho.

50 Por otro lado, la utilización de un reciclaje líquido bajo facilita los "revamping" de unidades existentes. Se entiende por "revamping" según la terminología anglosajona la revisión del diseño de un equipo ya en funcionamiento para incrementar la producción, los rendimientos técnicos, económicos y medioambientales, así como la fiabilidad.

55 Preferentemente, el índice de dilución local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseosos introducidos en la zona catalítica n y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn sea inferior a 4, preferentemente inferior a 3,8, de manera preferida inferior a 3,5, de manera muy preferida inferior a 3, de manera más preferida inferior a 2,5, y de manera aún más preferida inferior a 2.

60 Conforme a la invención, cada zona catalítica comprende al menos un catalizador de hidrotratamiento.

65 El tipo de catalizadores de hidrotratamiento utilizados en el procedimiento según la invención es bien conocido en la técnica anterior y pueden ser una asociación de los catalizadores descritos a continuación. Un solo catalizador o varios catalizadores idénticos o diferentes se pueden utilizar ventajosamente en las zonas catalíticas. Se puede añadir también un sólido inerte en cabeza y/o en fondo de lecho catalítico para asegurar una buena hidrodinámica en el lecho catalítico.

El catalizador de hidrotratamiento es ventajosamente un catalizador de hidrotratamiento que comprende una función hidro-deshidrogenante que comprende al menos un metal del grupo VIII seleccionado preferentemente entre el níquel y el cobalto, tomado solo o en mezcla, preferentemente en asociación con al menos un metal del grupo VIB, seleccionado preferentemente entre el molibdeno y el tungsteno, tomado solo o en mezcla, y un soporte seleccionado del grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílices-alúminas, el magnesio, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte puede contener también ventajosamente otros compuestos y por ejemplo unos óxidos seleccionados del grupo formado por el óxido de boro, el zirconio, el óxido de titanio, el anhídrido fosfórico. El soporte preferido es un soporte de alúmina.

De manera preferida, se utiliza un catalizador de tipo NiMo sobre un soporte de alúmina.

El contenido en óxidos de metales de los grupos VIII y preferentemente en óxido de níquel está ventajosamente comprendido entre el 0,5 y el 10% en peso de óxido de níquel (NiO) y preferentemente entre el 1 y el 5% en peso de óxido de níquel y el contenido en óxidos de metales de los grupos VIB y preferentemente en trióxido de molibdeno, está ventajosamente comprendido entre el 1 y el 30% en peso de óxido de molibdeno (MoO₃), preferentemente del 5 al 25% en peso, estando los porcentajes expresados en % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

Dicho catalizador puede también ventajosamente contener un elemento dopante seleccionado entre el fósforo y el boro, tomado solos o en mezcla en una cantidad en peso de óxido de dicho elemento dopante ventajosamente inferior al 20% y de manera preferida inferior al 10% y ventajosamente de al menos un 0,001% con respecto a la masa total del catalizador.

Tratándose de catalizadores activos en forma sulfuros, y teniendo las cargas tratadas en general unos contenidos en azufre limitados (menos de 100 ppm en peso generalmente, y los más frecuentemente menos de 50 ppm en peso), conviene generalmente añadir al conjunto de los flujos de carga, un compuesto azufrado conocido por el experto en la materia. Este dispositivo permite conservar en su forma sulfuro los catalizadores de hidrotratamiento utilizados en el presente procedimiento, y así mantener una actividad catalítica suficiente a lo largo del ciclo.

El volumen de catalizador y la formulación del o de los catalizadores utilizados en las zonas catalíticas del procedimiento según la invención se adaptan de manera que la conversión de la carga, es decir el porcentaje de eliminación del oxígeno, sea casi completa y preferentemente completa en la salida de la primera zona Z1 y preferentemente en las zonas catalíticas siguientes.

No se saldría del ámbito de la presente invención utilizando, en la etapa de hidrotratamiento del procedimiento según la invención, de manera simultánea o de manera sucesiva, un solo catalizador o varios catalizadores diferentes en las zonas catalíticas.

El procedimiento según la invención utiliza unos reactores en lecho fijo de flujo que son conocidos por el experto en la materia. Los reactivos (carga e hidrógeno) se introducen en el reactor según un flujo descendente en co-corriente desde arriba hacia abajo del reactor. Tales reactores se describen, por ejemplo, en el documento US 7 070 745.

Entre cada zona catalítica, es posible inyectar hidrógeno suplementario de suplemento y/o reciclaje de gas enriquecido en hidrógeno procedente de la etapa b) de separación, a fin de aprovechar un efecto de enfriamiento rápido (quench según el término anglosajón) y alcanzar las temperaturas deseadas en la entrada de la zona catalítica siguiente. Así, se pueden instalar ventajosamente unas cajas de enfriamiento rápido entre cada zona catalítica, a fin de asegurar una mejor homogeneidad de los deltas de temperaturas sobre toda la sección del reactor, y para el conjunto de las zonas catalíticas.

De la misma manera, es posible instalar unos distribuidores, preferentemente debajo de los dispositivos de enfriamiento rápido entre cada zona catalítica, a fin de garantizar una alimentación homogénea en carga líquida y gas, sobre toda la sección del reactor, y para el conjunto de las zonas catalíticas.

Sin embargo, según una variante preferida en la que 100% del reciclaje gaseoso rico en hidrógeno se inyecta en la cabeza del reactor, se inyecta únicamente un líquido en las zonas inter-lechos catalíticos, lo que simplifica considerablemente el diseño de estas zonas.

Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en su gran flexibilidad, según el origen de la carga. Unas cargas que difieren notablemente entre sí, en particular debido a sus diferentes grados de insaturación de las cadenas hidrocarbonadas, se pueden convertir totalmente tanto en los que se refiere a la eliminación del oxígeno (lo que lleva una eficacia máxima de dilución de la carga en la zona siguiente) como en lo que se refiere a la eliminación del nitrógeno (que permite un mucho mejor funcionamiento de la etapa eventual de hidroisomerización aguas abajo).

Opcionalmente, las cargas procedentes de fuentes renovables se pueden tratar también en el procedimiento según la invención en mezcla con unos cortes de petróleo tales como los gasóleos, los querosenos, incluso las gasolinas procedentes de refinado petrolífero. Preferentemente, los cortes de petróleo son unas cargas petrolíferas de tipo

destilados medios seleccionadas del grupo formado por los gasóleos y/o los querosenos de destilación atmosférica directa y los gasóleos y/o los querosenos procedentes de procedimientos de conversión, o una cualquiera de sus mezclas.

5 Preferentemente, los cortes de petróleo se seleccionan del grupo formado por los gasóleos atmosféricos de destilación directa, los gasóleos procedentes de procedimientos de conversión tales como, por ejemplo, los que provienen del coque, de una hidroconversión en lecho fijo (tales como los procedentes de los procedimientos HYVAHL® de tratamiento de pesados realizados por la solicitante), de una unidad de craqueado catalítico (corte LCO que viene de FCC) o unos procedimientos de hidrot ratamiento de los cortes pesados en lecho en ebullición
10 (tales como los procedentes de los procedimientos H-OIL®), o también los aceites desasfaltados con disolvente (por ejemplo con propano, con butano o con pentano) que vienen del desasfaltado de residuos al vacío de destilación directa, o de residuos procedentes de los procedimientos de conversión de las cargas pesadas tales como, por ejemplo HYVAHL® y H-OIL®. Las cargas pueden estar formadas también ventajosamente por la mezcla de estas diversas fracciones. Pueden también contener ventajosamente unos cortes de gasóleos ligeros o querosenos con un perfil de destilación de aproximadamente 100°C a aproximadamente 370°C. Pueden también contener ventajosamente unos extractos aromáticos y unas parafinas obtenidas en el ámbito de la fabricación de aceites lubricantes.

20 En este caso de figura, la cantidad de reciclaje líquido enviado a la primera zona catalítica de la sección de hidrot ratamiento, puede ser muy reducida, incluso suprimida, ya que estos flujos de cargas petrolíferas conducen durante su tratamiento al hidrógeno, a liberaciones de calor más limitadas que durante el tratamiento de cargas de origen renovable que comprende unas cantidades notables de oxígeno.

Separación

25 Conforme a la invención, el efluente que contiene unos hidrocarburos parafínico procedente de la etapa a) se somete a al menos una etapa b) de separación que permite separar al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

30 Dicha etapa de separación permite ventajosamente separar también al menos una fracción líquida que contiene agua.

Dicha fracción gaseosa separada al final de la etapa b) y que comprende el hidrógeno se recicla en la etapa a). Dicha fracción gaseosa comprende también ventajosamente el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros, y
35 eventualmente agua.

Según una variante, la separación se puede efectuar en al menos dos etapas y preferentemente en un separador de alta temperatura y alta presión (HTHP) que permite separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros y una gran parte del agua formada durante reacciones de hidrodeseoxigenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos, enviándose la fracción gaseosa después a un separador de baja temperatura y alta presión a fin de separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros y una gran parte del agua formada durante reacciones de hidrodeseoxigenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

45 El separador de alta temperatura y alta presión (HTHP) opera preferentemente sin reducción notable de presión con respecto a la presión en el reactor de hidrot ratamiento, es decir a una presión tal que la presión de la separación no es inferior a la presión en la etapa de hidrot ratamiento menos 1 MPa, y a una temperatura entre 145°C y 360°C y preferentemente entre 150 y 300°C. Dicha separación de alta temperatura y alta presión (HTHP) permite separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros y una gran parte del agua formada durante reacciones de hidrodeseoxigenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.
50

En el caso en el que la etapa b) de separación se realiza en al menos dos etapas, una etapa de separación del agua se realiza ventajosamente aguas abajo de dicha etapa b), a fin de separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros, una fracción líquida que comprende agua y una fracción líquida que comprende los hidrocarburos parafínicos. Dicha etapa de separación del agua se realiza ventajosamente según los métodos conocidos por el experto en la materia y preferentemente en un separador de baja temperatura y alta presión. La separación del agua en un separador de baja temperatura y alta presión puede eventualmente ir seguida de una etapa de separación en un separador de baja temperatura y baja presión.
55

60 Dicha fracción gaseosa que comprende el hidrógeno se puede reciclar después ventajosamente en la etapa a).

Según otra variante, la etapa b) de separación se realiza en dos etapas, efectuándose la primera separación en un separador de baja temperatura y alta presión (LTHP) preferentemente sin reducción notable de presión con respecto a la presión en el reactor de hidrot ratamiento, es decir a una presión tal que la presión de la separación no es inferior a la presión en la etapa de hidrot ratamiento menos 1 MPa, operando dicha primera etapa a una temperatura
65

comprendida entre 25°C y 200°C, preferentemente entre 50 y 150°C y a una presión comprendida entre 0,1 y 15 MPa y preferentemente entre 2 y 10 MPa, efectuándose la segunda separación en un separador de baja temperatura y baja presión (LTLP) a una temperatura comprendida entre 25°C y 200°C y preferentemente entre 50 y 150°C y a una presión comprendida entre 0,1 y 8 MPa, y preferentemente entre 0,5 y 5 MPa. La primera etapa de separación (LTHP) permite separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, y los gases ligeros liberada de agua, una fracción líquida que comprende agua y una fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos.

Dicha fracción gaseosa que comprende el hidrógeno se puede reciclar después ventajosamente en la etapa a).

El objetivo de esta etapa es separar el agua del efluente hidrocarbonado líquido. Se entiende por eliminación del agua, la eliminación del agua producida por las reacciones de hidrogenación (HDO) y/o inyectada en la sección de reacción. La eliminación más o menos completa del agua depende ventajosamente de la tolerancia al agua del catalizador de hidroisomerización utilizado en la etapa opcional siguiente del procedimiento según la invención. La eliminación del agua se puede realizar mediante todos los métodos y técnicas conocidas por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, por secado, paso sobre un desecante, "flash", extracción por disolvente, destilación y decantación o por asociación de al menos dos de estos métodos.

El gas que contiene el hidrógeno que se ha separado durante la etapa b) de separación según la invención y/o de la etapa opcional de hidroisomerización está, si fuese necesario, ventajosamente al menos en parte separado para reducir su contenido en ligeros (C1 a C4). Asimismo, sufre ventajosamente uno o varios tratamientos de purificación intermedia, preferentemente al menos un lavado con al menos una amina que tiene como objetivo evacuar el CO₂, seguido preferentemente de una metanación y/o de una separación por adsorción modulada en presión (en inglés "Pressure Swing Adsorption" o (PSA)), antes de reciclarse.

Se puede introducir ventajosamente el hidrógeno de reciclado, preferentemente purificado, o bien con la carga que entra en el procedimiento según la invención y/o en la etapa de hidroisomerización opcional, o bien en forma de hidrógeno de enfriamiento rápido entre los lechos de catalizadores de hidrogenación según la invención y/o de hidroisomerización.

De manera opcional, una etapa de purificación final de los diferentes contaminantes se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, por "extracción" con vapor o con nitrógeno o por coalescencia y/o masa de captación o secado al vacío.

Conforme a la invención, al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos se recicla en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes con los índices de reciclaje y de dilución tales como se han descrito anteriormente, en mezcla con los flujos parciales de carga correspondientes.

La parte del efluente líquido que no se recicla para añadirse al flujo parcial de carga inyectado F1 a Fn como reciclaje líquido puede ventajosamente enviarse directamente al grupo carburante para incorporarse al grupo gasóleo, o bien directamente en una etapa opcional de hidroisomerización (HIS), a fin de producir unas bases queroseno y/o gasóleo que tienen unas propiedades en frío mejoradas.

Hidroisomerización

Según un modo de realización preferido, una parte al menos de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos obtenidos al final de la etapa b) de separación está hidroisomerizada en presencia de un catalizador de hidroisomerización.

Así, la etapa opcional de hidroisomerización del procedimiento según la invención opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 150°C y 500°C, preferentemente entre 150°C y 450°C, y de manera muy preferida, entre 200°C y 450°C, de manera más preferida entre 250°C y 400°C a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferentemente entre 2 MPa y 9 MPa, y de manera muy preferida entre 3 MPa y 7 MPa, a una velocidad volúmica horario ventajosamente comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, preferentemente entre 0,2 y 7 h⁻¹ y de manera muy preferida entre 0,5 y 5 h⁻¹, a un caudal de hidrógeno tal que la relación volúmica hidrógeno/hidrocarburos está ventajosamente comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de carga, preferentemente entre 100 y 1000 Nm³ de hidrógeno por m³ de carga y de manera muy preferida entre 150 y 1000 Nm³ de hidrógeno por m³ de carga.

Dicha etapa de hidroisomerización puede trabajar a contracorriente o a co-corriente y preferentemente a co-corriente.

Los catalizadores de hidroisomerización utilizados son ventajosamente de tipo bifuncionales, es decir que poseen una función hidro/deshidrogenante y una función hidroisomerizante y comprende ventajosamente al menos un metal del grupo VIII seleccionado entre el platino y el paladio activos en su forma reducida y el níquel y el cobalto utilizados preferentemente en sus formas sulfuradas y/o al menos un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno o el

tungsteno como función hidrodeshidrogenante y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante.

5 En el caso en el que el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido total en metal noble del catalizador de hidroisomerización está ventajosamente comprendido entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto al catalizador terminado, de manera preferida entre el 0,02 y el 4% en peso y de manera muy preferida entre el 0,005 y el 2% en peso.

10 En el caso en el que el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido en metal del grupo VIB del catalizador de hidroisomerización está ventajosamente comprendido, en equivalente óxido, entre el 5 y el 40% en peso con respecto al catalizador terminado, de manera preferida entre el 10 y el 35% en peso y de manera muy preferida entre el 15 y el 30% en peso, y el contenido en metal del grupo VIII de dicho catalizador está ventajosamente comprendido, en equivalente óxido, entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al catalizador terminado, de manera
15 preferida entre el 1 y el 8% en peso y de manera muy preferida entre el 1,5 y el 6% en peso. Preferentemente, el catalizador de hidroisomerización comprende NiW.

Según un modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante, seleccionándose dicho soporte mineral amorfo entre las alúminas dopadas con flúor y/o cloro, las sílice-alúminas y las alúminas síliceas y de manera preferida las sílice-alúminas. De
20 manera muy preferida, el catalizador comprende NiW sobre sílice-alúmina.

Según otro modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un tamiz molecular, preferentemente al menos un tamiz molecular zeolítico y de manera más preferida, al menos un tamiz
25 molecular zeolítico 10 MR monodimensional como función hidroisomerizante.

Los tamices moleculares zeolíticos se definen en la clasificación "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 5ª edición revisada, 2001, Elsevier, al que se refiere también la presente solicitud y se
30 seleccionan entre los tamices moleculares zeolíticos de tipo estructural TON, tal como UN-10, FER, tal como ferrierita, EUO, seleccionado entre EU-1 y ZSM-50, tomadas solas o en mezcla, o los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, tomados solos o en mezcla.

Preferentemente, dicho catalizador de hidroisomerización comprende también un aglutinante constituido de una matriz mineral porosa. Dicho aglutinante se puede utilizar ventajosamente durante la etapa de moldeado de dicho
35 catalizador de hidroisomerización.

Fraccionamiento

40 El efluente hidroisomerizado se somete después ventajosamente al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, a una o varias separaciones.

La o las etapas de separación de efluente procedente de la etapa de hidroisomerización se realizan ventajosamente de la misma manera que la etapa b) de separación del efluente hidrotratado, con los mismos modos de realización. La o las etapas de separación permiten separar al menos una fracción gaseosa, al menos una fracción líquida que
45 comprende agua y al menos una fracción que comprende los hidrocarburos.

La fracción que comprende los hidrocarburos puede después sufrir ventajosamente una etapa de fraccionamiento que comprende ventajosamente una separación "flash" que permite separar los gases del líquido y/o una columna de "extracción" o una destilación atmosférica. Preferentemente, la etapa de fraccionamiento comprende una
50 destilación atmosférica. El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido, y en particular recuperar los gases ricos en hidrógeno que pueden contener también ligeros tales como el corte C1-C4, un corte gasolina (150°C-), y al menos un corte destilados medios (150°C+) que contiene queroseno y/o gasóleo.

La valorización del corte de gasolina (o nafta) no es el objeto de la presente invención, pero este corte se puede enviar ventajosamente a una unidad de craqueo de vapor para la producción de olefinas y de hidrógeno asociado o de reforma de vapor para la producción de hidrógeno, o de reformado catalítico para la producción de gasolina. El hidrógeno así producido se puede inyectar en la etapa a) de hidrotratamiento y/o de hidroisomerización opcional.
55

El corte de destilados medio que representa las bases carburantes buscadas puede comprender un corte que contiene el gasóleo y el queroseno o los dos cortes pueden recuperarse por separado. Estos productos se basan en fuentes renovables y no contienen compuestos azufrados.
60

Una parte al menos del o de los cortes destilados medios se puede reciclar en la etapa de hidrotratamiento como reciclaje.
65

Según una variante, al menos una parte de la fracción 150°C+ se puede reciclar en la etapa de hidroisomerización. Así, esta fracción se vuelve a someter a la isomerización, lo que permite mejorar las propiedades en frío.

5 Según otra variante, al menos una parte de la fracción 300°C+ se puede reciclar en la etapa de hidroisomerización. Así, esta fracción se vuelve a someter a la isomerización, lo que permite valorizar este corte en productos más ligeros y mejorar las propiedades en frío.

Según otra variante, una parte al menos de la fracción 150°C+ se puede reciclar en la etapa de hidrot ratamiento.

10 **Descripción de las figuras**

La figura 1 representa un esquema general de un procedimiento según la invención que comprende n zonas catalíticas.

15 La carga en bruto también denominada carga fresca F, se inyecta en la línea (1) representada en la figura 1. La carga se distribuye en diferentes flujos F1, F2, ..., Fn, que alimentan las diferentes zonas catalíticas sucesivas. El reciclaje gaseoso (RG) se mezcla con un gas rico en hidrógeno (2). El flujo (RG) (conducto 13) se subdivide en diferentes flujos RG1, RG2, ..., RGn. El flujo (17) de reciclaje líquido se subdivide en varios flujos RL1 a RLn. El flujo de carga F1 se mezcla con un flujo de reciclaje líquido y gaseoso (RL1 y RG1) a través de los conductos (15), (16) y (17) antes de que dicho flujo de carga F1 se envíe a la primera zona catalítica Z1. Así, de la misma manera, el flujo de carga (F2) se mezcla con un flujo de reciclaje líquido RL2 y eventualmente gaseoso RG2 en el caso en el que el 100% del caudal másico de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento no se envíe a la primera zona catalítica Z1 y así sucesivamente hasta la n-ésima zona catalítica.

25 El efluente hidrot ratado se sustrae a través el conducto (11) y se envía a un primer separador (8) que permite separar un flujo gaseoso (20) y un flujo líquido parafínico (19), enviándose el flujo gaseoso a un segundo separador (9) a fin de separar un flujo gaseoso (RG) que se recicla a través del conducto (13) y un flujo líquido que se envía hacia una última etapa de separación (12). El separador (12) permite separar el agua (18) y un segundo flujo líquido parafínico (21) y un flujo gaseoso (22) del cual se recicla una parte (R) a través del conducto (16) antes de subdividirse y enviarse a las diferentes zonas catalíticas del reactor. La otra parte del flujo líquido (21) se recoge y se mezcla en el conducto (10) con el flujo líquido (19) procedente de la separación (8) para enviarse a la etapa de hidroisomerización (no representada en la figura 1), o reciclarse.

35 La figura 2 representa los flujos que entran y salen del reactor de hidrot ratamiento. La carga fresca F se divide en diferentes flujos F1, F2 y F3 y se envía a, respectivamente, las zonas Z1, Z2 y Z3. El flujo de carga F1 entra en el lecho catalítico Z1 mezclado con un reciclaje gaseoso RG1, un suplemento de hidrógeno y un reciclaje líquido RL1. Y así sucesivamente para cada una de las zonas Z2 y Z3.

Ejemplos

40 Ejemplo 1 (no conforme a la invención)

45 El ejemplo 1 es no conforme a la invención por que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 35% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento.

50 La carga a tratar es un aceite de palma, cuyas principales características se encuentran en la tabla 1 a. Esta carga ha sufrido previamente un tratamiento con el ácido fosfórico y un tratamiento con tierras decolorantes según los protocolos conocidos por el experto en la técnica.

Tabla 1a

Características de la carga tratada (aceite de palma)

Carga tratada	Aceite de palma
Densidad a 15°C (kg/m ³)	915,5
Oxígeno (% en peso)	11,34
Hidrógeno (% en peso)	12,0
Azufre (ppm en peso)	1,7
Azote (ppm en peso)	1,5
Fósforo (ppm en peso)	< 0,5
Magnesio (ppm en peso)	< 0,5
Sodio (ppm en peso)	< 0,5
Hierro (ppm en peso)	< 0,5

55 Se desea tratar 100 g/h de esta carga en un reactor de hidrot ratamiento constituido de 2 lechos catalíticos.

Cada zona catalítica está constituida de un lecho de catalizador. El catalizador utilizado es idéntico en las dos zonas catalíticas de la etapa de hidrot ratamiento y comprende el 4% en peso de NiO, 21% en peso de MoO₃ y 5% en peso de P₂O₅ soportado en una alúmina gamma. Dicho catalizador presenta una relación atómica Ni/Mo igual a 0,4.

5 Los catalizadores soportados se preparan por impregnación en seco de los precursores óxidos en solución y después se sulfuran *in-situ* antes del ensayo, a una temperatura de 350°C, con la ayuda de una carga de gasóleo de destilación directa aditiva con el 2% en peso de azufre ex-dimetildisulfuro (DMDS). Después de la sulfuración *in-situ* en la unidad bajo presión, la carga procedente de una fuente renovable constituida por el aceite de palma descrito en la tabla 1a, se envía a cada una de las dos zonas catalíticas.

10 El método de preparación de los catalizadores no limita el alcance de la invención.

La carga aceite de palma total (F = 100 g/h) se divide en dos flujos, un flujo F1 de 40 g/h inyectado en la zona Z1, y un segundo flujo de 60 g/h inyectado en la zona Z2.

15 La cantidad de reciclaje líquido utilizada se inyecta con la carga integralmente sobre la zona Z1, con un caudal RL1=90 g/h.

20 El gas inyectado con la carga está compuesto íntegramente de hidrógeno. Este hidrógeno se inyecta integralmente con los dos flujos de carga que alimentan las zonas Z1 y Z2, con un caudal tal que en la entrada de cada una de las zonas catalíticas, se tiene una misma relación $RG1/F1 = RG2/F2 = 700 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

25 Así, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 35% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento.

La presión operativa total es de 50 bares rel (5 MPa rel).

30 La tabla 1b indica los caudales de cada uno de los dos flujos de carga, así como los porcentajes de reciclaje líquido y los porcentajes de dilución para cada una de las 2 zonas catalíticas.

Tabla 1b

Condiciones operativas de la sección de hidrot ratamiento y características del efluente producido

Parámetro	Fórmula de cálculo	Valor
Caudal de carga en la zona Z1 (F1) (g/h)		40,0
Caudal de carga en la zona Z2 (F2) (g/h)		60,0
Caudal total de carga (F) (g/h)		100,0
Caudal de reciclaje líquido (RL1) (g/h)		90
Caudal de reciclaje líquido (RL2) (g/h)		0,0
Caudal de gas en la zona Z1 (RG1) (g/h)		2,73
Caudal de gas en la zona Z2 (RG2) (g/h)		4,10
Índice de reciclaje líquido en la zona Z1 (TR1) (g/g)	$RL1/F1$	2,25
Índice de reciclaje líquido en la zona Z2 (TR2) (g/g)	$(RL1 + RL2)/F2$	1,5
Índice de dilución en la zona Z1 (TD1)	$(RL1 + RG1)/F1$	2,32
Índice de dilución en la zona Z2 (TD2)	$(RL1 + RG1 + RL2 + RG2 + F1)/F2$	2,28
Temperatura de entrada en la zona Z1 (°C)		230
Temperatura de salida en la zona Z2 (°C)		312
Temperatura media (°C)		273
Delta T1 = Tsalida Z1 - Tentrada Z1		83
Delta T2 = Tsalida Z2 - Tentrada Z2		70
Características del efluente producido		
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)		81,0
Densidad a 15°C (kg/m ³)		785,5
Oxígeno (% en peso)		< 0,2

35 Se obtiene una eliminación completa del oxígeno durante esta etapa de hidrot ratamiento. Se obtiene un producto líquido esencialmente compuesto de hidrocarburos con un rendimiento del 81,0% en peso.

EJEMPLO 2 (CONFORME A LA INVENCION)

40 La misma carga que en el ejemplo 1 se trata en un reactor de hidrot ratamiento constituido de dos zonas catalíticas que comprende cada una el mismo catalizador que en el ejemplo 1. En el ejemplo 2 conforme, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrot ratamiento.

Se aplica el mismo protocolo de activación del catalizador por sulfuración, y la presión de trabajo total es de 50 bares rel (5 MPa rel).

5 La tabla 2 indica los caudales de cada uno de los dos flujos de carga, así como los porcentajes de reciclaje líquido y los porcentajes de dilución para cada una de las 2 zonas catalíticas.

10 La misma cantidad de producto líquido se recicla (R=90 g/h), pero al contrario que en el ejemplo 1, este reciclaje se envía en parte a la zona catalítica Z1 (RL1=72 g/h) y se envía en parte a la zona catalítica Z2 (RL2=18 g/h). La naturaleza y el caudal gaseoso reciclado en el reactor de hidrotratamiento son globalmente idénticos a los del ejemplo 1 (100% hidrógeno, RG1= 5,46 g/h, que corresponde a una relación volumen H2/volumen carga en la entrada del reactor de 700 Nm3/m3). Este caudal gaseoso se distribuye, no obstante, de forma diferente, ya que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno.

15

Tabla 2

Condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento
Rendimiento y características del efluente producido

20

Parámetro	Fórmula de cálculo	Valor
Caudal de carga en la zona Z1 (F1) (g/h)		40,0
Caudal de carga en la zona Z2 (F2) (g/h)		60,0
Caudal total de carga (F) (g/h)		100,0
Caudal de reciclaje líquido (RL1) (g/h)		72
Caudal de reciclaje líquido (RL2) (g/h)		18
Caudal de gas en la zona Z1 (RG1) (g/h)		5,46
Caudal de gas en la zona Z2 (RG2) (g/h)		1,36
Índice de reciclaje líquido en la zona Z1 (TR1) (g/g)	RL1/F1	1,80
Índice de reciclaje líquido en la zona Z2 (TR2) (g/g)	(RL1+RL2)/F2	1,50
Índice de dilución en la zona Z1 (TD1)	(RL1+RG1)/F1	1,94
Índice de dilución en la zona Z2 (TD2)	(RL1+RG1+RL2+RG2+F1/F2)	2,28
Temperatura de entrada en la zona Z1 (°C)		220
Temperatura de salida en la zona Z2 (°C)		313
Temperatura media (°C)		269
Delta T1 = Tsalida Z1 - Tentrada Z1		76
Delta T2 = Tsalida Z2 - Tentrada Z2		65

EJEMPLO 3 (CONFORME A LA INVENCION)

25 La misma carga que en el ejemplo 1 se trata en un reactor de hidrotratamiento constituido de dos zonas catalíticas que comprende cada una el mismo catalizador que en el ejemplo 1. En el ejemplo 3 conforme, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 100% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento.

30 Se aplica el mismo protocolo de activación del catalizador por sulfuración, y la presión de trabajo total es de 50 bares rel (5 MPa rel).

La tabla 3 indica los caudales de cada uno de los dos flujos de carga, así como los porcentajes de reciclaje líquido y los índices de dilución para cada una de las 2 zonas catalíticas.

35 La misma cantidad de producto líquido se recicla (R=90 g/h), pero al contrario que en el ejemplo 1, este reciclaje se envía en parte a la zona catalítica Z1 (RL1=60 g/h) y se envía en parte a la zona catalítica Z2 (RL2=30 g/h).

40 La naturaleza y el caudal gaseoso reciclado en el reactor de hidrotratamiento son globalmente idénticos a los del ejemplo 1 (100% hidrógeno, RG1=6,83 g/h, que corresponde a una relación volumen H2/volumen de carga en la entrada del reactor de 700 Nm3/m3). Este caudal gaseoso se distribuye, en cambio, de forma diferente, ya que se envía íntegramente en la zona catalítica Z1.

Tabla 3

45

Condiciones de operativas de la sección de hidrotratamiento
Rendimiento y características del efluente producido

Parámetro	Fórmula de cálculo	Valor
-----------	--------------------	-------

Caudal de carga en la zona Z1 (F1) (g/h)		40,0
Caudal de carga en la zona Z2 (F2) (g/h)		60,0
Caudal total de carga (F) (g/h)		100,0
Caudal de reciclaje líquido (R1) (g/h)		60,0
Caudal de reciclaje líquido (R2) (g/h)		30,0
Caudal de gas en la zona Z1 (R1g) (g/h)		6,83
Caudal de gas en la zona Z2 (R2g) (g/h)		0,00
Índice de reciclaje líquido en la zona Z1 (TRL1) (g/g)	$RL1/F1$	1,50
Índice de reciclaje líquido en la zona Z2 (TRL2) (g/g)	$(RL1+RL2)/F2$	1,50
Índice de dilución en la zona Z1 (TDL1)	$(RL1+RG1)/F1$	1,67
Índice de dilución en la zona Z2 (TDL2)	$(RL1+RG1+RL2+RG2+F1)/F2$	2,28
Temperatura de entrada en la zona Z1 (°C)		215
Temperatura de salida en la zona Z2 (°C)		313
Temperatura media (°C)		266
Delta T1 = Tsalida Z1 - Tentrada Z1		73
Delta T2 = Tsalida Z2 - Tentrada Z2		65
Características del efluente producido		
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)		83,0
Densidad a 15°C (kg/m ³)		786,3
Oxígeno (% en peso)		< 0,2

5 Los ejemplos 1 a 3 demuestran que la utilización de la presente invención permite administrar un índice de reciclaje bajo en todas las zonas catalíticas gracias a la aplicación de un alto caudal de hidrógeno en la entrada del primer lecho, contrariamente al ejemplo 1 no conforme, en el que el hidrógeno se distribuye sobre los lechos catalíticos de manera uniforme y/o no se controla la exotermia, siendo los deltas de temperatura entre la salida y la entrada de los lechos catalíticos demasiado elevados.

10 Por otro lado, la buena gestión de la exotermia en los ejemplos 2 y 3 conformes a la invención hace que se opere a una temperatura media de lecho disminuida con respecto al ejemplo 1 no conforme, lo que permite una desactivación del catalizador más bajo y por lo tanto una vida útil del catalizador más larga.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrotratamiento de una carga procedente de fuentes renovables para producir unos hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en un reactor de lecho fijo que tiene varias zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprenden cada una al menos un catalizador de hidrotratamiento en el que:
- 5 a) el flujo de la carga total F se divide en un número de diferentes flujos parciales de carga F1 a Fn igual al número de zonas catalíticas n, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10 en el reactor, inyectándose el primer flujo parcial de carga F1 en la primera zona catalítica Z1, inyectándose el segundo flujo parcial de carga F2 en la
- 10 segunda zona catalítica Z2 y así sucesivamente, si n es superior a 2, el procedimiento de hidrotratamiento que trabaja a una temperatura comprendida entre 180 et 400°C, a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, y con una relación entre el caudal de hidrógeno total y el caudal de carga total comprendida entre 150 et 1500 Nm³/m³, representando el caudal másico de hidrógeno
- 15 enviado hacia la primera zona catalítica más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento, para producir en la salida del reactor al menos un efluente que contiene hidrocarburos parafínicos,
- b) dicho efluente procedente de la etapa a) está sometido a al menos una etapa de separación que permite separar al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos,
- 20 c) al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos se recicla en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes, de manera que
- el porcentaje de reciclaje local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn sea inferior o igual a 2,
- 25 - el porcentaje de dilución local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseosos diluyentes introducidos en la zona catalítica n y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn sea inferior a 4.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que las cargas procedentes de fuentes renovables según la invención se seleccionan entre los aceites vegetales, los aceites de algas o algas, los aceites de pescados, los aceites alimenticios usados, y las grasas vegetales de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, que contiene unos triglicéridos y/o unos ácidos grasos libres y/o unos ésteres.
- 35 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica representa más del 90% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento.
- 40 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la totalidad del caudal másico de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento se envía a la primera zona catalítica Z1.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el porcentaje de reciclaje local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn es inferior o igual a 1,7.
- 45 6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el porcentaje de reciclaje local sobre cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn es inferior o igual a 1,5.
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador de hidrotratamiento comprende una función hidro-deshidrogenante que comprende al menos un metal del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto, tomados solos o en mezcla, eventualmente en asociación con al menos un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno, tomados solos o en mezclas y un soporte seleccionado del grupo formado por la alumina, la sílice, las sílices-aluminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales.
- 55 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se realiza la etapa b) de separación en al menos dos etapas en un separador de alta temperatura y alta presión que permite separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros y el agua formada durante reacciones de hidrodeshidrogenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos, enviándose la fracción gaseosa después al separador de baja temperatura y alta presión a fin de separar una fracción gaseosa que comprende el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases ligeros y el agua formada durante reacciones de hidrodeshidrogenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.
- 60 65

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa b) de separación se realiza en dos etapas, efectuándose la primera separación en un separador de baja temperatura y alta presión seguida de una etapa de separación de al menos una parte del agua formada.
- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha fracción gaseosa separada al final de la etapa b) y que comprende el hidrógeno se recicla en la etapa a).
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una parte al menos de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos obtenida al final de la etapa b) de separación se hidroisomeriza en presencia
10 de un catalizador de hidroisomerización.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha etapa de hidroisomerización opera a una temperatura comprendida entre 150°C y 500°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad volúmica horaria ventajosamente comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, a un caudal de hidrógeno tal que la relación volúmica hidrógeno/hidrocarburos está ventajosamente comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de carga.
15
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal del grupo VIII seleccionado entre el platino y el paladio, activos en su forma reducida y el níquel y el cobalto utilizados en su forma sulfurada y/o al menos un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno o el tungsteno y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo.
20
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el efluente de la etapa de hidroisomerización se somete a al menos una etapa de separación y al menos una etapa de fraccionamiento que permiten obtener un corte gaseoso, un corte gasolina, y al menos un corte de destilados medios que contiene queroseno y/o diésel.
25

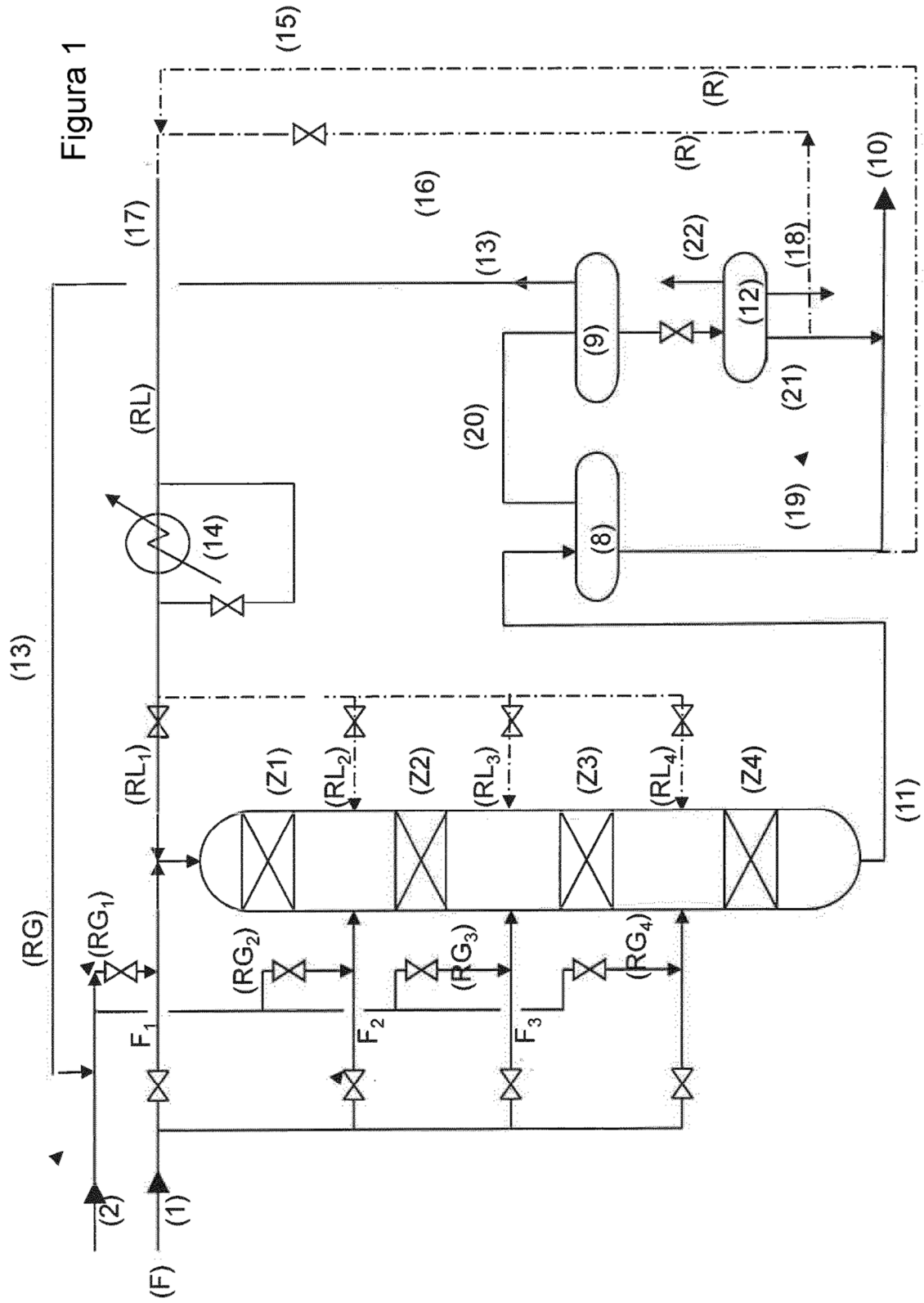


Figura 2

