(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 677 000**

(51) Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2008 PCT/US2008/076972**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2009 WO09039347**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2008 E 08831993 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2190956**

(54) Título: **Producción de combustible gasóleo a partir de materias primas biorrenovables con menor consumo de hidrógeno**

(30) Prioridad:

20.09.2007 US 973800 P
18.08.2008 US 193120

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2018

(73) Titular/es:

UOP LLC (50.0%)
25 East Algonquin Rd., P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017 , US y
ENI S.P.A. (50.0%)

(72) Inventor/es:

MARKER, TERRY L.;
KOKAYEFF, PETER;
ABDO, SUHEIL F.;
BALDIRAGHI, FRANCO y
SABATINO, LUIGINA M. F.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 677 000 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

Producción de combustible gasóleo a partir de materias primas biorrenovables con menor consumo de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir hidrocarburos útiles como combustible con intervalo de ebullición de gasóleo a partir de materias primas renovables tales como glicéridos y ácidos grasos que se encuentran en materiales tales como aceites vegetales, aceites de pescados, grasas animales y grasas consistentes. El proceso implica la hidrogenación, descarboxilación, descarbonilación e hidrodesoxigenación, opcionalmente, con posterior isomerización en uno o más reactores. Un componente que contiene azufre se agrega a la mezcla de reacción de desoxigenación para aumentar la cantidad de descarboxilación y descarbonilación que se produce con respecto a la cantidad de hidrogenación e hidrodesoxigenación que se produce y reducir, por lo tanto, el consumo de hidrógeno.

A medida que aumenta la demanda de combustible y componentes de combinación de combustible con intervalo de ebullición de gasóleo en todo el mundo, existe un interés creciente por fuentes distintas del aceite crudo de petróleo para producir combustible con intervalo de ebullición de gasóleo. Una de dichas fuentes es lo que se ha denominado fuentes renovables. Estas fuentes renovables incluyen, pero no se limitan a, aceites vegetales tales como aceites de maíz, semilla de colza, canola, semilla de soja y algas, grasas animales tales como sebo, aceites de pescados y diversas corrientes de desechos tales como grasas consistentes amarillas y marrones y lodos de depuración. La característica común a estas fuentes es que están compuestas por glicéridos y ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés). Ambas clases de compuestos contienen cadenas de carbono alifáticas que tienen de 8 a 24 átomos de carbono. Las cadenas de carbono alifáticas en los glicéridos o FFA pueden estar saturadas o mono, di o poliinsaturadas.

Existen informes en la técnica que describen la producción de hidrocarburos a partir de aceites. Por ejemplo, la patente estadounidense US 4.300.009 describe el uso de zeolitas de aluminosilicato cristalinas para convertir aceites vegetales, tales como aceite de maíz, en hidrocarburos tales como gasolina y productos químicos tales como paraxileno. La patente estadounidense US 4.992.605 describe la producción de productos de hidrocarburo en el intervalo de ebullición del gasóleo mediante hidroprocesamiento de aceites vegetales tales como aceite de canola o girasol. Finalmente, la solicitud de patente estadounidense US 2004/0230085 A1 describe un proceso para tratar un componente de hidrocarburo de origen biológico mediante hidrodesoxigenación y posteriormente isomerización.

Las patentes europeas EP 1.741.768 y EP 1.741.767 describen procesos para la fabricación de hidrocarburos de intervalo de gasóleo.

Los solicitantes han desarrollado un proceso que comprende una o más etapas para hidrogenar, descarboxilar, descarbonilar (e/o hidrodesoxigenar) e isomerizar la materia prima renovable. El consumo de hidrógeno en la zona de reacción de desoxigenación se reduce al fomentar que se produzca más conversión a través de descarboxilación y descarbonilación que, a diferencia de la hidrogenación e hidrodesoxigenación, no consumen hidrógeno. Al menos un componente que contiene azufre se agrega en una cantidad suficiente para aumentar la cantidad de descarboxilación y descarbonilación con respecto a la hidrogenación e hidrodesoxigenación. Otra función del componente que contiene azufre es mantener el catalizador en un estado sulfurado.

Compendio de la invención

Un proceso de hidroconversión para producir un producto en el intervalo de ebullición del gasóleo rico en isoparafina a partir de una materia prima renovable, en donde el proceso comprende tratar la materia prima renovable en una zona de reacción en presencia de más de 1000 ppm de un componente que contiene azufre mediante hidrogenación y desoxigenación de la materia prima renovable en condiciones de reacción para proporcionar un primer producto de reacción que comprende una fracción de hidrocarburo que comprende n-parafinas. El componente que contiene azufre está presente en una cantidad suficiente para fomentar de manera preferencial la descarbonilación y descarboxilación en comparación con la hidrogenación e hidrodesoxigenación. El dióxido de carbono y el agua generados como subproductos en la primera zona de reacción se pueden retirar del primer producto de reacción en un separador de presión alta caliente integrado que usa hidrógeno como gas de separación. El primer producto de reacción separado por hidrógeno se conduce opcionalmente hacia una zona de reacción de hidroisomerización. El producto isomerizado se recupera.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 y la Figura 2 son esquemas de una realización de la invención. La Figura 1 es un esquema más simple, mientras que la Figura 2 es más detallada.

La Figura 3 es un gráfico de la relación de nC17/nC18 con respecto a las horas en corriente correspondiente al ejemplo y muestra los resultados sorprendentes de descarboxilación y carbonilación aumentadas en comparación con la hidrodesoxigenación con 2500 ppm de azufre en comparación con 500 ppm de azufre.

La Figura 4 es un gráfico del porcentaje de óxidos de carbono generados con respecto a las horas en corriente correspondiente al ejemplo y muestra los resultados sorprendentes de descarboxilación y carbonilación aumentadas en comparación con la hidrodesoxigenación con 2500 ppm de azufre en comparación con 500 ppm de azufre.

Descripción detallada de la invención

Como se indicó, la presente invención se refiere a un proceso para producir una corriente de hidrocarburo útil como combustible o componente de combinación de combustible con intervalo de ebullición de gasóleo a partir de materias primas renovables tales como materias primas biorrenovables de origen vegetal o animal. El término materia prima renovable pretende incluir materias primas distintas de las derivadas del aceite crudo de petróleo. Las materias primas renovables que pueden usarse en la presente invención incluyen cualquiera de las que comprenden glicéridos y ácidos grasos libres (FFA). La mayoría de los glicéridos serán triglicéridos, pero los monoglicéridos y diglicéridos pueden estar presentes y procesarse también. Los ejemplos de estas materias primas renovables incluyen, pero no se limitan a, aceite de canola, aceite de maíz, aceites de soja, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de soja, aceite de colza, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de semilla de lino, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de mostaza, sebo, grasas consistentes amarillas y marrones, grasa de cerdo, aceite de tren, aceite de tártago, grasas en la leche, aceite de pescado, aceite de algas, lodos de depuración y similares. Los ejemplos adicionales de materias primas renovables incluyen aceites vegetales no comestibles del grupo que comprende Jatropha curcas (Ratanjoy, Wild Castor, Jangli Erandi), Madhuca indica (Mohuwa), Pongamia pinnata (Karanji Honge) y Azadiracta indicia (Neem). Los glicéridos y FFA de la grasa vegetal o animal típica contienen cadenas de hidrocarburo alifáticas en su estructura que tienen 8 a 24 átomos de carbono donde una mayoría de las grasas y aceites contiene concentraciones elevadas de ácidos grasos con 16 y 18 átomos de carbono. También se pueden usar mezclas o alimentaciones combinadas de materias primas renovables e hidrocarburos derivados de petróleo como la materia prima. Otros componentes de la materia prima que se pueden usar, especialmente como un componente para alimentación combinada en combinación con las materias primas indicadas anteriormente, incluyen aceites de motor y lubricantes industriales gastados, ceras de parafina usadas, líquidos derivados de la gasificación del carbón, biomasa o gas natural con una etapa de licuefacción posterior tal como mediante tecnología Fischer-Tropsch, líquidos derivados de despolimerización, térmica o química, de plásticos de desecho tales como polipropileno, polietileno de densidad alta y polietileno de densidad baja; y otros aceites sintéticos generados como subproductos de procesos petroquímicos y químicos. También se pueden usar mezclas de las materias primas indicadas anteriormente como componentes de alimentación combinada. Una ventaja del uso de un componente de alimentación combinada es la transformación de lo que podría haberse considerado un producto de desecho de un proceso basado en petróleo u otro en un componente de alimentación combinada valioso para el proceso actual.

Las materias primas renovables que pueden usarse en la presente invención pueden contener una variedad de impurezas. Por ejemplo, el aceite de resina es un subproducto de la industria del procesamiento de madera y el aceite de resina contiene ésteres y ácidos de colofonia además de los FFA. Los ácidos de colofonia son ácidos carboxílicos cíclicos. Las materias primas renovables también pueden contener contaminantes tales como metales alcalinos, p. ej., sodio y potasio, fósforo, así como sólidos, agua y detergentes. Una primera etapa opcional es retirar tanto como sea posible de estos contaminantes. Una posible etapa de pretratamiento implica poner en contacto la materia prima renovable con una resina de intercambio iónico en una zona de pretratamiento en condiciones de pretratamiento. La resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico ácida tal como Amberlyst™-15 y puede usarse como lecho en un reactor a través del cual se hace fluir la materia prima, ya sea hacia arriba o hacia abajo. Las condiciones en las que funciona el reactor se conocen en la técnica.

Otro posible medio para retirar los contaminantes es un lavado con ácido suave. Este se lleva a cabo al poner en contacto la materia prima con un ácido tal como ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico en un reactor. El ácido y la materia prima se pueden poner en contacto en un proceso por lotes o continuo. El contacto se realiza con una disolución de ácido diluido normalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Si el contacto se realiza de manera continua, normalmente se realiza contracorriente. Aún otro posible medio para retirar los contaminantes metálicos de la materia prima es a través del uso de lechos protectores que se conocen en la técnica. Estos pueden incluir lechos protectores de alúmina con o sin catalizadores de desmetalación tales como níquel o cobalto. Otras opciones que se pueden emplear incluyen técnicas de filtración y extracción con disolvente. El hidroprocesamiento tal como el descrito en USAN 11/770.826 es otra técnica de pretratamiento que se puede emplear.

Se hace fluir la materia prima renovable por una primera zona de reacción que comprende uno o más lechos catalizadores en uno o más reactores. El término “materia prima” pretende incluir materias primas que no han sido tratadas para retirar los contaminantes, así como las materias primas purificadas en una zona de pretratamiento. En la primera zona de reacción, la materia prima se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación o hidrotratamiento en presencia de hidrógeno en condiciones de hidrogenación para hidrogenar las porciones

olefínicas o insaturadas de las cadenas de n-parafina. Los catalizadores de hidrogenación o hidrotratamiento son cualquiera de los conocidos en la técnica, tales como níquel o níquel/molibdeno dispersado sobre un soporte de área superficial grande. Otros catalizadores de hidrogenación o hidrotratamiento incluyen uno o más elementos catalíticos de metal noble dispersados en un soporte de área superficial grande. Los ejemplos no limitantes de metales nobles incluyen Pt y/o Pd dispersado en gamma-alúmina. Las condiciones de hidrogenación incluyen una temperatura de 40 °C a 400 °C y una presión de 689 kPa absolutos (100 psia) a 13.790 kPa absolutos (2000 psia). En otra realización, las condiciones de hidrogenación incluyen una temperatura de 200 °C a 300 °C y una presión de 1379 kPa absolutos (200 psia) a 4826 kPa absolutos (700 psia). Otras condiciones de funcionamiento para la zona de hidrogenación se conocen en la técnica.

Los catalizadores de hidrogenación o hidrotratamiento enumerados anteriormente también son capaces de catalizar la descarboxilación, descarbonilación e/o hidrodesoxigenación de la materia prima para retirar el oxígeno. La descarboxilación, descarbonilación e hidrodesoxigenación se denominan colectivamente reacciones de desoxigenación en la presente memoria. Las condiciones de descarboxilación incluyen una presión relativamente baja de 3447 kPa absolutos (500 psia) a 6895 kPa absolutos (1000 psia), una temperatura de 200 °C a 400 °C y una velocidad espacial de líquido por hora de 0,5 a 10 hr^{-1}. En otra realización, las condiciones de descarboxilación incluyen la misma presión relativamente baja de 3447 kPa absolutos (500 psia) a 6895 kPa absolutos (1000 psia), una temperatura de 288 °C a 345 °C y una velocidad espacial de líquido por hora de 1 a 4 hr^{-1}. Dado que la hidrogenación es una reacción exotérmica, a medida que la materia prima fluye a través del lecho catalizador la temperatura aumenta y comienzan a producirse la descarboxilación e hidrodesoxigenación. Por lo tanto, se contempla y está dentro del alcance de la presente invención que todas las reacciones se produzcan simultáneamente en un reactor o en un lecho. Alternativamente, se pueden controlar las condiciones de manera que la hidrogenación se produzca principalmente en un lecho y la descarboxilación, descarbonilación e/o hidrodesoxigenación se produzcan en un segundo lecho. Es evidente que, si se usa un solo lecho, la hidrogenación se produce principalmente en la parte delantera del lecho, mientras que la descarboxilación/hidrodesoxigenación se producen principalmente en el medio y fondo del lecho. Finalmente, la hidrogenación deseada se puede llevar a cabo en un reactor, mientras que la descarboxilación e/o hidrodesoxigenación se pueden llevar a cabo en un reactor aparte.

La reacción de hidrodesoxigenación consume hidrógeno y produce agua como subproducto, mientras que las reacciones de descarbonilación y descarboxilación producen CO o CO_2 sin consumir hidrógeno. El hidrógeno puede ser un material costoso de generar o adquirir y minimizar el consumo de hidrógeno de esta manera proporciona una ventaja económica. Influir sobre las cantidades relativas de cada reacción que se produce en la zona de desoxigenación para favorecer aquellas que no consumen hidrógeno permite la misma cantidad de producto con menos consumo de hidrógeno y, por lo tanto, menos gastos. La adición de más de 1000 a 2500 p.-ppm de un compuesto que contiene azufre modificó de manera inesperada las relaciones relativas de las reacciones de descarbonilación, descarboxilación e hidrodesoxigenación para favorecer la descarbonilación y descarboxilación en lugar de la reacción de hidrodesoxigenación. El azufre se mide como azufre elemental, independientemente del compuesto que contenga el azufre. Aunque las tres reacciones continúan produciéndose, una porción mayor del producto se forma a través de las vías de descarbonilación y descarboxilación que no consumen hidrógeno. Se logra un ahorro general en costos. En otra realización, se agregan de 1100 a 2500 p.-ppm de un compuesto que contiene azufre a la alimentación o la mezcla de reacción de la zona de desoxigenación. En aún otra realización, se agregan de 1500 a 2500 p.-ppm de un compuesto que contiene azufre a la alimentación o la mezcla de reacción de la zona de desoxigenación. Los componentes que contienen azufre adecuados incluyen, pero no se limitan a, disulfuro de dimetilo, disulfuro de dibutilo y sulfuro de hidrógeno. El componente que contiene azufre puede ser parte de la corriente de hidrógeno, tal como hidrógeno de las unidades de hidrocraqueo o unidades de hidrotratamiento, o pueden ser compuestos de azufre retirados de queroseno o gasóleo, y aceites de disulfuro retirados de unidades de desazufrado tales como unidades Merox™. Como ventaja adicional, otra función del componente que contiene azufre es mantener el catalizador de desoxigenación en un estado sulfurado, aunque típicamente se usa mucho menos azufre para mantener el catalizador en un estado sulfurado. Más de 1000 ppm del componente que contiene azufre supera lo que típicamente se requiere para mantener el catalizador en un estado sulfurado, pero inesperadamente funciona para modificar la relación de las reacciones que compiten hacia aquellas reacciones que no consumen hidrógeno. El azufre puede agregarse a la materia prima o puede introducirse en el reactor de desoxigenación por separado con respecto a la materia prima.

Las presiones de funcionamiento más bajas también fomentan de manera favorable las reacciones de descarboxilación y descarbonilación en comparación con la reacción de hidrodesoxigenación. La presión de funcionamiento más baja que puede lograrse con una realización descrita más adelante combinada con la adición suficiente de un compuesto que contiene azufre reduce incluso más el consumo de hidrógeno mientras todavía se produce suficiente producto convertido.

En otra realización, es adicionalmente ventajoso agregar agua a la materia prima renovable. Es evidente que, debido a las temperaturas de funcionamiento, el agua estaría en forma de vapor. El vapor comprendería de 5 a 30 % en masa o de 10 a 20 % en masa de materia prima. Se cree que el vapor tiene el efecto de reducir aún más el consumo de hidrógeno en la zona de desoxigenación al hacer reacción para generar hidrógeno reactivo in situ. El catalizador

usado en la zona de desoxigenación puede catalizar la reacción de conversión de gas de agua además de las reacciones de desoxigenación. Si hay un exceso de agua presente en la mezcla de reacción, dado que la descarbonilación produce monóxido de carbono, el monóxido de carbono sufrirá una reacción de conversión de gas de agua con el exceso de agua y producirá dióxido de carbono e hidrógeno. A continuación, el hidrógeno estará disponible para la hidrogenación e hidrodesoxigenación. En otra realización, el agua podría agregarse a la zona de desoxigenación como un aplacador. El agua podría agregarse en la entrada o en ubicaciones intermedias, o ambas.

El producto de reacción de las reacciones de desoxigenación comprenderá una porción líquida y una porción gaseosa. La porción líquida comprende una fracción de hidrocarburo que es en gran medida n-parafinas y tiene una gran cantidad de cetano. La porción gaseosa comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua, propano y componentes de azufre tales como sulfuro de hidrógeno. Es posible separar y recoger la porción líquida como el producto de gasóleo sin reacciones adicionales. Sin embargo, en la mayoría de los climas, al menos una porción de la fracción de hidrocarburo líquido de n-parafina deberá isomerizarse para contener algunas parafinas ramificadas. Por consiguiente, el separador de hidrógeno de presión alta caliente y la zona de isomerización opcionales que se describen más adelante se emplearán a menudo para formar un producto de gasóleo que contiene algunas parafinas ramificadas y que tiene mejores propiedades de fluencia en frío.

El efluente del reactor de desoxigenación puede conducirse a un separador de hidrógeno de presión alta caliente. Un objetivo del separador de hidrógeno de presión alta caliente es separar la porción gaseosa del efluente de la porción líquida del efluente. Dado que el hidrógeno es un recurso costoso, para minimizar los costos, el hidrógeno separado se recircula a la primera zona de reacción que contiene el reactor de desoxigenación. Además, no retirar el agua, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono del efluente puede resultar en un rendimiento bajo del catalizador en la zona de isomerización. El agua, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, cualquier amoníaco o sulfuro de hidrógeno se separan selectivamente en el separador de hidrógeno de presión alta caliente usando hidrógeno. La temperatura se puede controlar en un intervalo limitado para lograr la separación deseada y la presión se puede mantener a aproximadamente la misma presión que la de las dos zonas de reacción para minimizar la inversión y los costos de funcionamiento. El separador de hidrógeno de presión alta caliente puede funcionar en condiciones que varían de una presión de 689 kPa absolutos (100 psia) a 13.790 kPa absolutos (2000 psia) y una temperatura de 40 °C a 350 °C. En otra realización, el separador de hidrógeno de presión alta caliente puede funcionar en condiciones que varían de una presión de 1379 kPa absolutos (200 psia) a 4826 kPa absolutos (700 psia), o 2413 kPa absolutos (350 psia) a 4882 kPa absolutos (650 psia) y una temperatura de 50 °C a 350 °C.

El efluente ingresa al separador de presión alta caliente y los componentes gaseosos se arrastran con el gas de separación de hidrógeno y se separan en una corriente superior. Se usa hidrógeno adicional como el gas de separación. El resto de la corriente de efluente de desoxigenación se retira como fondo del separador de hidrógeno de presión alta caliente y contiene la fracción de hidrocarburo líquida que tiene componentes tales como hidrocarburos normales que tienen de 8 a 24 átomos de carbono. Una porción de esta fracción de hidrocarburo líquida en el fondo del separador de hidrógeno de presión alta caliente puede usarse como el hidrocarburo que se recircula descrito más adelante.

El hidrógeno es un reactivo en al menos algunas de las reacciones mencionadas anteriormente y para que sea eficaz, una cantidad suficiente de hidrógeno debe estar en disolución para que participe de la manera más eficaz en la reacción catalítica. Los procesos anteriores han funcionado con presiones altas para lograr una cantidad deseada de hidrógeno en disolución y disponible rápidamente para la reacción. Sin embargo, es más costoso construir y poner en funcionamiento operaciones a presión más alta en comparación con sus contrapartes a presión más baja. Una ventaja de la presente invención es que la presión de funcionamiento puede estar en el intervalo de 1379 kPa absolutos (200 psia) a 4826 kPa absolutos (700 psia) que es más baja que la que se encuentra en otras operaciones anteriores. En otra realización, la presión de funcionamiento está en el intervalo de 2413 kPa absolutos (350 psia) a 4481 kPa absolutos (650 psia) y, en aún otra realización, la presión de funcionamiento está en el intervalo de 2758 kPa absolutos (400 psia) a 4137 kPa absolutos (600 psia). Además, la velocidad de reacción se aumenta permitiendo una cantidad mayor de rendimiento de material a través del reactor en un período de tiempo dado.

En una realización, la cantidad de hidrógeno deseada se mantiene en disolución a presiones más bajas al emplear una recirculación grande de hidrocarburo. Otros procesos han empleado la recirculación de hidrocarburo para controlar la temperatura en las zonas de reacción dado que las reacciones son reacciones exotérmicas. Sin embargo, el intervalo de relaciones entre recirculación y materia prima usado en la presente memoria se determina no por los requisitos de control de temperatura, sino, en cambio, en función de los requisitos de solubilidad del hidrógeno. El hidrógeno tiene una solubilidad mayor en el producto de hidrocarburo que en la materia prima. Al utilizar una recirculación de hidrocarburo grande, la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida en la zona de reacción se aumenta en gran medida y no se necesitan presiones más altas para aumentar la cantidad de hidrógeno en disolución. En una realización de la invención, la relación en volumen entre recirculación de hidrocarburo y materia prima es de 2:1 a 8:1. En otra realización, la relación está en el intervalo de 3:1 a 6:1 y en aún otra realización, la relación está en el intervalo de 4:1 a 5:1.

Aunque esta fracción de hidrocarburo es útil como combustible con intervalo de ebullición de gasóleo, dado que comprende esencialmente n-parafinas, no tendrá buenas propiedades de fluencia en frío. Si se desea mejorar las propiedades de fluencia en frío de la fracción de hidrocarburo líquida, todo el producto de reacción se puede poner en contacto con un catalizador de isomerización opcional en condiciones de isomerización para isomerizar al menos parcialmente las n-parafinas en parafinas ramificadas. El efluente de la segunda zona de reacción, la zona de isomerización, es una corriente rica en parafina ramificada. Se entiende por el término “rico/a” que la corriente de efluente tiene una concentración mayor de parafinas ramificadas que la corriente que ingresa a la zona de isomerización y, preferiblemente, comprende más de 50 % en masa de parafinas ramificadas. Se contempla que el efluente de la zona de isomerización puede contener 70, 80 o 90 % en masa de parafinas ramificadas. La isomerización se puede llevar a cabo en un lecho separado de la misma zona de reacción, es decir, el mismo reactor, descrito anteriormente o la isomerización se puede llevar a cabo en un reactor aparte. Para facilitar la descripción, a continuación se describirá una realización en la que se emplea un segundo reactor para la reacción de isomerización. La corriente de hidrocarburo (el producto separado con hidrógeno de la zona de reacción de desoxigenación) se pone en contacto con un catalizador de isomerización en presencia de hidrógeno en condiciones de isomerización para isomerizar las parafinas normales en parafinas ramificadas. Solo se necesita una ramificación mínima, suficiente para superar los problemas de fluencia en frío de las parafinas normales. Dado que intentar una ramificación significativa presenta el riesgo de un grado alto de craqueo indeseado, el producto isomerizado predominante es un hidrocarburo monorramificado.

La isomerización del producto parafínico se puede lograr de cualquier manera conocida en la técnica o mediante el uso de cualquier catalizador adecuado conocido en la técnica. Se pueden usar uno o más lechos de catalizador. Se prefiere que la isomerización funcione en un modo de operación cocorriente. Los modos de lecho fijo con flujo hacia abajo en lecho con irrigación o lecho fijo con flujo hacia arriba lleno de líquido son ambos adecuados. Véase también, por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense US 2004/0230085 A1. Los catalizadores adecuados comprenden un metal del Grupo VIII (IUPAC 8-10) de la Tabla periódica y un material de soporte. Los metales del Grupo VIII adecuados incluyen platino y paladio, cada uno de los cuales puede usarse solo o en combinación. El material de soporte puede ser amorfo o cristalino. Los materiales de soporte adecuados pueden incluir alúmina amorfa, sílice-alúmina amorfa, ferrierita, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MeAPSO-11, MeAPSO-31, MeAPSO-41, MeAPSO-46, ELAPO-11, ELAPO-31, ELAPO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontita, cancrinita, ofretita, forma de hidrógeno de estilbita, forma de magnesio o calcio de mordenita, y forma de magnesio o calcio de parteita, cada uno de los cuales puede usarse solo o en combinación. ALPO-31 se describe en la patente estadounidense US 4.310.440. SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37 y SAPO-41 se describen en la patente estadounidense US 4.440.871. SM-3 se describe en las patentes estadounidenses US 4.943.424; US 5.087.347; US 5.158.665; y US 5.208.005. MgAPSO es un MeAPSO, que es un acrónimo para un tamiz molecular de aluminiosilicofosfato metálico, donde el metal Me es magnesio (Mg). Los catalizadores MeAPSO-31 adecuados incluyen MgAPSO-31. Los MeAPSO se describen en la patente estadounidense US 4.793.984 y los MgAPSO se describen en la patente estadounidense US 4.758.419. MgAPSO-31 es un MgAPSO preferido, donde 31 significa que un MgAPSO tiene una estructura de tipo 31. Muchas zeolitas naturales, tales como ferrierita, que tienen inicialmente un tamaño de poro reducido se pueden convertir en formas adecuadas para la isomerización esquelética de olefina al retirar el metal alcalino o el metal alcalinotérreo asociado mediante intercambio iónico con amonio y calcinación para producir la forma sustancialmente de hidrógeno, como se enseña en las patentes estadounidenses US 4.795.623 y US 4.924.027. Se describen catalizadores y condiciones para la isomerización esquelética adicionales en las patentes estadounidenses US 5.510.306, US 5.082.956 y US 5.741.759.

El catalizador de isomerización también puede comprender un modificador seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, gadolinio, terbio y mezclas de estos, según se describen en las patentes estadounidenses US 5.716.897 y US 5.851.949. Otros materiales de soporte adecuados incluyen ZSM-22, ZSM-23 y ZSM-35, que se describen para uso en la desparafinación en la patente estadounidense US 5.246.566 y en el artículo titulado “New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization”, escrito por S. J. Miller, en Microporous Materials 2 (1994) 439-449. Las enseñanzas de las patentes estadounidenses US 4.310.440; US 4.440.871; US 4.793.984; US 4.758.419; US 4.943.424; US 5.087.347; US 5.158.665; US 5.208.005; US 5.246.566; US 5.716.897; y US 5.851.949.

Las patentes estadounidenses US 5.444.032 y US 5.608.134 enseñan sobre un catalizador bifuncional adecuado que está constituido por un gel de sílice-alúmina amorfo y uno o más metales que pertenecen al Grupo VIIIA, y es eficaz en la hidroisomerización de parafinas normales de cadena larga que contienen más de 15 átomos de carbono. Las patentes estadounidenses US 5.981.419 y US 5.968.344 enseñan sobre un catalizador bifuncional adecuado que comprende: (a) un material cristalino poroso isoestructural con beta-zeolita seleccionada de boro-silicato (BOR-B) y boro-alúmino-silicato (Al-BOR-B) en el que la relación molar SiO_2:Al_2O_3 es mayor que 300:1; (b) uno o más metales que pertenecen al Grupo VIIIA, seleccionado de platino y paladio, en una cantidad comprendida dentro del intervalo de 0,05 a 5 % en peso. El artículo de V. Calemma et al., App. Catal. A: Gen., 190 (2000), 207 enseña sobre aún otro catalizador adecuado.

El catalizador de isomerización puede ser cualquiera de los conocidos en la técnica tales como los descritos y mencionados anteriormente. Las condiciones de isomerización incluyen una temperatura de 150 °C a 360 °C y una presión de 1724 kPa absolutos (250 psia) a 4726 kPa absolutos (700 psia). En otra realización, las condiciones de isomerización incluyen una temperatura de 300 °C a 360 °C y una presión de 3102 kPa absolutos (450 psia) a 3792 kPa absolutos (550 psia). Otras condiciones de funcionamiento para la zona de isomerización se conocen en la técnica.

La corriente de efluente final, es decir, la corriente obtenida después de que se llevaron a cabo todas las reacciones, se procesa ahora a través de una o más etapas de separación para obtener una corriente de hidrocarburo purificada útil como combustible con intervalo de ebullición de gasóleo. Dado que la corriente de efluente final comprende un componente líquido y un componente gaseoso, de los cuales se recircularán diversas porciones, se pueden emplear múltiples etapas de separación. Por ejemplo, el hidrógeno se separa primero en un separador de efluente de isomerización y el hidrógeno separado se retira en una corriente superior. Las condiciones de funcionamiento adecuadas del separador de efluente de isomerización incluyen, por ejemplo, una temperatura de 230 °C y una presión de 4100 kPa absolutos (600 psia). Si hay una baja concentración de óxidos de carbono, o si se retiran los óxidos de carbono, el hidrógeno se puede recircular de regreso al separador de hidrógeno de presión alta caliente para uso como gas de separación y para combinarlo con el resto como corriente de fondo. El resto se pasa a la zona de reacción de isomerización y, por lo tanto, el hidrógeno se vuelve un componente de las corrientes de alimentación de la zona de reacción de isomerización para proporcionar las presiones parciales de hidrógeno necesarias para el reactor. El hidrógeno es también un reactivo en los reactores de oxigenación y diferentes materias primas consumirán diferentes cantidades de hidrógeno. El separador de efluente de isomerización aporta flexibilidad al proceso para que funcione incluso cuando se consumen grandes cantidades de hidrógeno en la primera zona de reacción. Además, al menos una porción del resto o corriente de fondo del separador de efluente de isomerización se puede recircular hacia la zona de reacción de isomerización para aumentar el grado de isomerización.

El resto del efluente final después de la retirada del hidrógeno todavía tiene componentes líquidos y gaseosos y se enfría mediante técnicas tales como enfriamiento por aire o enfriamiento por agua y se pasa a un separador en frío donde el componente líquido se separada del componente gaseoso. Las condiciones de funcionamiento adecuadas del separador en frío incluyen, por ejemplo, una temperatura de 20 a 60 °C y una presión de 3850 kPa absolutos (560 psia). También se separa una corriente de subproducto de agua. Al menos una porción del componente líquido, después del enfriamiento y la separación del componente gaseoso, se puede recircular de regreso a la zona de reacción de isomerización para aumentar el grado de isomerización.

El componente líquido contiene los hidrocarburos útiles como combustible con intervalo de ebullición de gasóleo, así como cantidades más pequeñas de nafta y LPG (siglas en inglés para “gas licuado de petróleo”). El componente líquido separado puede recuperarse como combustible con intervalo de ebullición de gasóleo o puede purificarse adicionalmente en un separador de producto que separa los componentes con ebullición más baja y gases disueltos del producto de gasóleo que contiene alcanos normales y monorramificados de C_8 a C_{24}. Las condiciones de funcionamiento adecuadas del separador de producto incluyen una temperatura de 20 a 200 °C en la parte superior y una presión de 0 a 1379 kPa absolutos (0 a 200 psia).

La corriente de LPG/Nafta puede separarse adicionalmente en un desbutanizador o despropanizador para separar el LPG en una corriente superior, dejando la nafta en una corriente de fondo. Las condiciones de funcionamiento adecuadas en esta unidad incluyen una temperatura de 20 a 200 °C en la parte superior y una presión de 0 a 2758 kPa absolutos (0 a 400 psia). El LPG se puede vender como un producto valioso o puede usarse como alimentación para una planta de producción de hidrógeno. De manera similar, la nafta puede usarse como alimentación para una planta de producción de hidrógeno.

El componente gaseoso separado en el separador de producto comprende en su mayoría hidrógeno y el dióxido de carbono de la reacción de descarboxilación. Otros componentes tales como monóxido de carbono, propano y sulfuro de hidrógeno u otro componente que contiene azufre pueden estar presentes también. Es deseable recircular el hidrógeno hacia la zona de isomerización, pero si el dióxido de carbono no se retira, su concentración se acumulará rápidamente y afectará el funcionamiento de la zona de isomerización. El dióxido de carbono se puede retirar del hidrógeno por medios conocidos en la técnica, tales como absorción con una amina, reacción con una disolución de carbonato caliente, absorción por oscilación de presión, etc. Si se desea, se puede recuperar dióxido de carbono esencialmente puro al regenerar los medios de absorción gastados.

De manera similar, el componente que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, está presente para mantener el estado sulfurado del catalizador de desoxigenación y para controlar las cantidades relativas de las reacciones de descarboxilación y descarbonilación en comparación con la reacción de hidrodesoxigenación que se producen todas en la zona de desoxigenación. Se controla que la cantidad de azufre sea suficiente para influir sobre las relaciones de las reacciones que compiten y, por consiguiente, si hay un exceso de azufre presente, todo o al menos el exceso se puede retirar antes de que el hidrógeno se recircule para que los componentes que contienen azufre se recirculen en la cantidad correcta. Los componentes que contienen azufre se pueden retirar usando técnicas tales como adsorción con una amina y mediante lavado cáustico. Es evidente que, dependiendo de la técnica usada, el dióxido

de carbono y los componentes que contienen azufre y otros componentes se pueden retirar en una única etapa de separación tal como una membrana selectiva de hidrógeno.

El hidrógeno que permanece después de la retirada de al menos el dióxido de carbono y el compuesto que contiene azufre puede recircularse hacia la zona de reacción donde se produce la hidrogenación principalmente y/o hacia cualesquiera lechos/reactores posteriores. La corriente de recirculación se puede introducir en la entrada de la zona de reacción y/o en cualesquiera lechos/reactores posteriores. Un beneficio de la recirculación del hidrocarburo es controlar el aumento de la temperatura en los lechos individuales. Sin embargo, según se describe anteriormente, la cantidad de recirculación de hidrocarburo se puede determinar en función de la solubilidad del hidrógeno deseada en la zona de reacción y no del control de la temperatura. Aumentar la solubilidad del hidrógeno en la mezcla de reacción permite el funcionamiento satisfactorio a presiones más bajas y, por lo tanto, un costo reducido.

La siguiente realización se presenta como ilustración de la presente invención y no se contempla como limitación indebida del alcance generalmente amplio de la invención según se establece en las reivindicaciones. En primer lugar, el proceso se describe en general con referencia a la Figura 1. A continuación, el proceso se describe en mayor detalle con referencia a la Figura 2.

Con referencia a la Figura 1, se inyectan 1100 p. ppm de azufre 100 como sulfuro de hidrógeno en la materia prima renovable 102 que luego ingresa a la zona de reacción de desoxigenación 104 junto con el hidrógeno recirculado 126. El producto desoxigenado 106 se separa en el separador de hidrógeno caliente 108 usando hidrógeno 114a. Los óxidos de carbono y el vapor de agua se retiran con hidrógeno en la parte superior 110. El producto desoxigenado separado 115 se pasa a la zona de isomerización 116 junto con el hidrógeno de reposición 114b. El producto isomerizado 118 se combina con la parte superior 110 y se pasa a la zona de recuperación de producto 120. La corriente de óxido de carbono 128, la corriente de extremos ligeros 130, la corriente de subproducto de agua 124, la corriente de hidrógeno 126 y el producto rico en parafina ramificada 122 se retiran de la zona de recuperación de producto 120. El producto rico en parafina ramificada 122 se puede recoger para uso como combustible con intervalo de ebullición de gasóleo y la corriente de hidrógeno 128 se recircula a la zona de reacción de desoxigenación 104 y la zona de isomerización 116.

Con referencia a la Figura 2, el proceso comienza con 1100 p. ppm de azufre 1 como sulfuro de hidrógeno que se inyectan en materia prima renovable 2 que puede pasar a través de un tambor de compensación de alimentación opcional. La corriente de materia prima se combina con corriente de recirculación 16 para formar la corriente de alimentación combinada 20, que se somete a intercambio térmico con el efluente del reactor y después se introduce en el reactor de desoxigenación 4. La materia prima contiene más de 1000 ppm de un componente que contiene azufre tal como sulfuro de hidrógeno. El compuesto que contiene azufre se puede agregar a la materia prima o se puede agregar directamente al reactor que contiene la mezcla de reacción. El intercambio térmico se puede producir antes o después de que la recirculación se combine con la alimentación. El reactor de desoxigenación 4 puede contener múltiples lechos que se muestran en la Figura 2 como 4a, 4b y 4c. El reactor de desoxigenación 4 contiene al menos un catalizador capaz de catalizar la descarboxilación, descarbonilación e hidrodesoxigenación de la materia prima para retirar el oxígeno. La corriente de efluente de reactor de desoxigenación 6 que contiene los productos de las reacciones de desoxigenación se retira del reactor de desoxigenación 4 y se somete a intercambio térmico con la corriente 20 que contiene la alimentación para el reactor de desoxigenación. La corriente 6 comprende un componente líquido que contiene en gran medida hidrocarburos de parafina normales en el intervalo de ebullición del gasóleo y un componente gaseoso que contiene en gran medida hidrógeno, agua vaporosa, monóxido de carbono, dióxido de carbono y propano.

La corriente de efluente de reactor de desoxigenación 6 se dirige hacia el separador de hidrógeno de presión alta caliente 8. El hidrógeno de reposición en el conducto 10 se divide en dos porciones, la corriente 10a y 10b. El hidrógeno de reposición en la corriente 10a también se introduce en el separador de hidrógeno de presión alta caliente 8. En el separador de hidrógeno de presión alta caliente 8, el componente gaseoso del efluente del reactor de desoxigenación 6 se separa del componente líquido del efluente del reactor de desoxigenación 6 usando hidrógeno de reposición 10a e hidrógeno de recirculación 28. El componente gaseoso que comprende hidrógeno, agua vaporosa, monóxido de carbono, dióxido de carbono y posiblemente algo de propano, se separa en la corriente superior del separador de hidrógeno de presión alta caliente 14. El componente líquido restante del efluente de reactor de desoxigenación 6 que comprende principalmente parafinas normales que tienen una cantidad de carbonos de 8 a 24 con una cantidad de cetano de 60 a 100 se retira como fondo del separador de hidrógeno de presión alta caliente 12.

Una porción del fondo del separador de hidrógeno de presión alta caliente forma la corriente de recirculación 16 y se combina con la corriente de materia prima renovable 2 para crear la alimentación combinada 20. Otra porción de la corriente de recirculación 16, la corriente opcional 16a, puede dirigirse directamente hacia el reactor de desoxigenación 4 e introducirse en ubicaciones entre etapas tales como entre los lechos 4a y 4b y/o entre los lechos 4b y 4c para, o ejemplo, auxiliar en el control de la temperatura. El resto del fondo de separador de hidrógeno de presión alta caliente en la corriente 12 se combina con la corriente de hidrógeno 10b para formar la corriente

combinada 18 que se dirige al reactor de isomerización 22. La corriente 18 puede someterse a intercambio térmico con el efluente del reactor de isomerización 24.

El producto del reactor de isomerización que contiene una porción gaseosa de hidrógeno y propano y una porción líquida rica en parafina ramificada se retira en el conducto 24, y después del intercambio térmico opcional con la corriente 18, se introduce en el separador de hidrógeno 26. La corriente superior 28 del separador de hidrógeno 26 contiene principalmente hidrógeno que se puede recircular de regreso al separador de hidrógeno de presión alta caliente 8. La corriente de fondo 30 del separador de hidrógeno 26 se enfría por aire usando un enfriador de aire 32 y se introduce en el separador de producto 34. En el separador de producto 34 la porción gaseosa de la corriente que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y propano se retira en la corriente 36 mientras que la porción de hidrocarburo líquida se retira en la corriente 38. Una corriente de subproducto de agua 40 también se puede retirar el separador de producto 34. La corriente 38 se introduce en el separador de producto 42 donde los componentes que tienen volatilidades relativas más altas se separan en la corriente 44 con el resto y los componentes con intervalo de gasóleo se extraen del separador de producto 42 en el conducto 46. La corriente 44 se introduce en el fraccionador 48 que funciona para separar el LPG en la parte superior 50 dejando la nafta en el fondo 52. Cualquiera de los conductos opcionales 72, 74 o 76 se puede utilizar para recircular al menos una porción del efluente de zona de isomerización de regreso a la zona de isomerización para aumentar la cantidad de n-parafinas que se isomerizan en parafinas ramificadas.

La corriente de vapor 36 del separador de producto 34 contiene la porción gaseosa del efluente de isomerización que comprende al menos hidrógeno, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y propano. Debido al costo del hidrógeno, es deseable recircular el hidrógeno y posiblemente el sulfuro de hidrógeno al reactor de desoxigenación 4, pero no es deseable circular el dióxido de carbono. Por consiguiente, es ventajoso separa el dióxido de carbono antes de la recirculación de la corriente de vapor 36. El hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno en la corriente de vapor 36 se pueden recircular hacia la zona de reacción de desoxigenación.

El siguiente ejemplo demuestra el cambio en las reacciones que compiten que se produce en la zona de desoxigenación. La adición de más de 1000 a 2500 ppm de un compuesto que contiene azufre modificó de manera inesperada las relaciones relativas de las reacciones de descarbonilación, descarboxilación e hidrodesoxigenación para favorecer la descarbonilación y descarboxilación en lugar de la reacción de hidrodesoxigenación. Las reacciones de descarboxilación y descarbonilación producen dióxido de carbono como producto. La formación de dióxido de carbono reduce la cantidad de átomos de carbono en el hidrocarburo generado a partir de las reacciones de descarboxilación y descarbonilación en comparación con un hidrocarburo generado usando la reacción de hidrodesoxigenación. Por lo tanto, en este ejemplo, las cantidades relativas de las reacciones se pueden medir a través de la monitorización de la relación entre las parafinas normales C_{17} generadas y las parafinas normales C_{18} generadas. Otro modo de medir las cantidades relativas de las reacciones que se producen es monitorizar los óxidos de carbono producidos, dado que solo las reacciones de descarboxilación y descarbonilación producen óxidos de carbono, mientras que la hidrodesoxigenación produce agua.

Una materia prima de aceite de canola que contiene 2500 ppm de azufre (en forma de disulfuro de dimetilo) se puso en contacto a 1 hr^{-1} $LHSV_{FF}$ con un níquel y molibdeno dispersados en una alúmina activa (catalizador a 316 °C y 3347 kPa en manómetro (500 psig). La relación entre hidrógeno y aceite de canola fue 4000 $SCF/B_{AlimentaciónNueva}$ durante una primera porción de la prueba y después la relación cambió a 5000 $SCF/B_{AlimetaciónNueva}$ durante el resto de la prueba. Tras 1900 horas en corriente, la prueba se reinició con solo 500 ppm de azufre, también en forma de disulfuro de dimetilo, en la materia prima. La relación de recirculación entre producto desoxigenado y materia prima fue de 4:1.

La Figura 3 muestra los resultados sorprendentes de la porción de la prueba donde la materia prima contenía 2500 ppm de azufre en comparación con la porción de la pasada que contenía solo 500 ppm de azufre. En cuanto se redujo la cantidad de azufre en la materia prima la relación de nC_{17}/nC_{18} comenzó a disminuir, lo que indica que se estaba produciendo más nC_{18} con respecto a nC17 en comparación con la materia prima con azufre a 2500 ppm. La reacción de hidrodesoxigenación es la que produce nC_{18} y el aumento indica que más de la materia prima se convierte ahora a través de la reacción de hidrodesoxigenación. La reacción de hidrodesoxigenación consume hidrógeno y, por consiguiente, es una vía más costosa para obtener el hidrocarburo deseado que las reacciones de descarbonilación y descarboxilación que no consumen hidrógeno. La Figura 3 demuestra que niveles altos de azufre cambian el equilibrio de las reacciones que compiten y favorecen las reacciones de descarbonilación y descarboxilación con respecto a la reacción de hidrodesoxigenación.

La Figura 4 es un gráfico de datos del mismo experimento, sin embargo, en la Figura 4 el porcentaje de monóxido de carbono y dióxido de carbono se grafican con respecto a las horas en corriente. Nuevamente, el gráfico muestra que, tras reducir el azufre de 2500 ppm en la materia prima a 500 ppm en la materia prima, la cantidad de óxidos de carbono disminuyó de manera pronunciada, lo que indica una reducción en la cantidad de descarbonilación y descarboxilación con respecto a hidrodesoxigenación que se produce en el reactor de desoxigenación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto de gasóleo rico en parafina a partir de materia prima renovable que comprende tratar la materia prima en una primera zona de reacción al hidrogenar y desoxigenar la materia prima usando un catalizador en condiciones de reacción en presencia de hidrógeno y al menos un componente que contiene azufre en una cantidad mayor que 1000 p.-ppm de azufre, medido como azufre elemental, para proporcionar una primera corriente de producto de zona de reacción que comprende hidrógeno, dióxido de carbono y una fracción de hidrocarburo que comprende parafinas que tienen de 8 a 24 átomos de carbono; el proceso comprende, además, separar en un separador de hidrógeno de presión alta caliente, una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y al menos una porción del agua y los óxidos de carbono de la primera corriente de producto de zona de reacción e introducir una corriente restante que comprende al menos las n-parafinas en una segunda zona de reacción para ponerla en contacto con un catalizador de isomerización en condiciones de isomerización para isomerizar al menos una porción de las parafinas y generar una corriente rica en parafina ramificada; que comprende, además:

a) combinar la corriente rica en parafina ramificada y la corriente gaseosa para formar una corriente combinada;

b) enfriar la corriente combinada y separar un componente gaseoso que comprende al menos hidrógeno y dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y propano de un componente de hidrocarburo líquido; y

c) recuperar el componente de hidrocarburo líquido; en donde el proceso comprende, además, separar el dióxido de carbono del componente gaseoso que comprende al menos hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y propano, después recircular el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno en el componente gaseoso hacia la primera zona de reacción.

2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, retirar al menos una porción del hidrógeno de la corriente rica en parafina ramificada y recircular el hidrógeno removido de la corriente rica en parafina ramificada hacia el separador de hidrógeno de presión alta caliente.

3. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, recircular una porción de la corriente restante que comprende al menos las parafinas hacia la primera zona de reacción a una relación en volumen entre recirculación y materia prima en el intervalo de 2:1 a 8:1.

4. El proceso de la reivindicación 1 en el que las condiciones de reacción en la primera zona de reacción incluyen una temperatura de 40 °C a 400 °C y una presión de 689 kPa absolutos (100 psia) a 13.790 kPa absolutos (2000 psia).

5. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, separar el componente de hidrocarburo líquido en una corriente de LPG y nafta y una corriente en intervalo de ebullición de gasóleo y separar la corriente de LPG y nafta en una corriente de LPG y una corriente de nafta.

6. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, recircular al menos una porción de la corriente de nafta o al menos una porción de la corriente rica en parafina ramificada hacia la segunda zona de reacción.

7. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, tratar un hidrocarburo derivado de petróleo en la primera zona de reacción con la materia prima renovable.

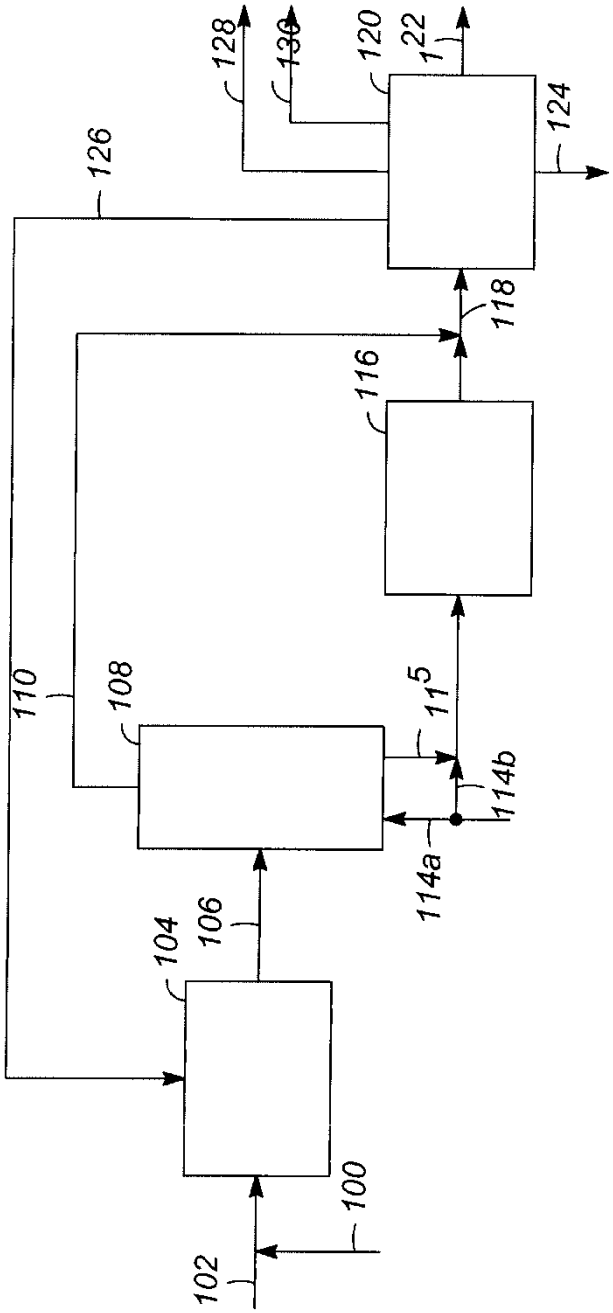
100
102
104
106
108
110
114a
114b
115
116
118
120
122
124
126
128
130

FIG. 1

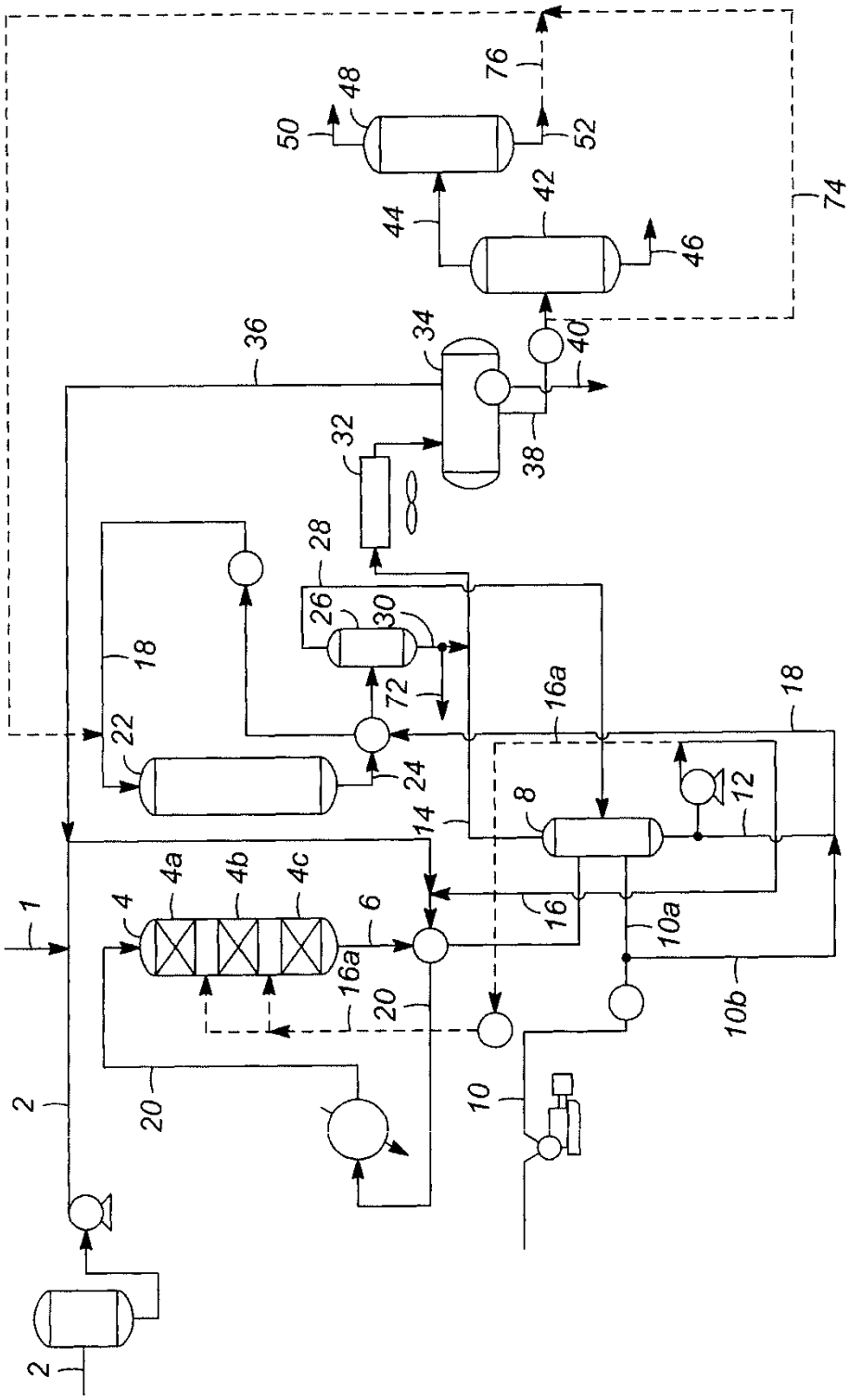
1
2
2
4
4a
4b
4c
6
8
10
10a
10b
12
14
16
16a
16a
18
18
20
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
72
74
76

FIG. 2

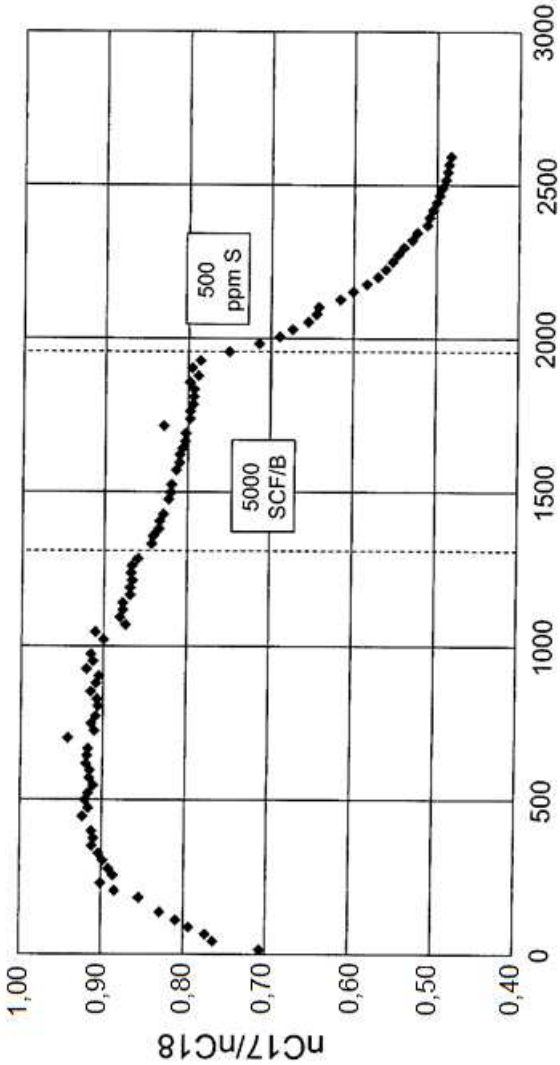
nC17/nC18
1,00
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
HEC
5000
SCF/B
500
ppm S

FIG. 3

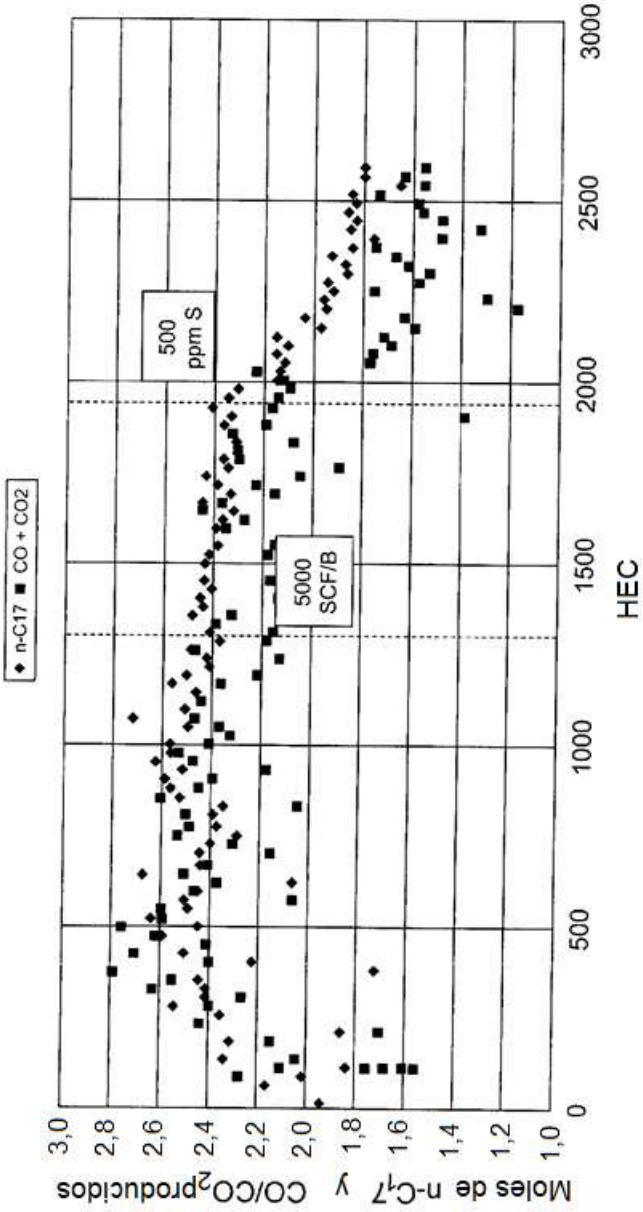
n-C17
CO + CO2
500 ppm S
5000 SCF/B
Moles de n-C17 y CO/CO2 productos
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
HEC

FIG. 4