

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 990**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010** **E 10290480 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 2428547**

54 Título: **Proceso para la hidrogenación continua de materiales de partida que contienen triglicéridos usando un catalizador basado en níquel y molibdeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2019

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

CHAPUS, THIERRY;
DUPASSIEUX, NATHALIE y
DAUDIN, ANTOINE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 700 990 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

Proceso para la hidrogenación continua de materiales de partida que contienen triglicéridos usando un catalizador basado en níquel y molibdeno

5 La invención se refiere a un proceso mejorado para la hidrogenación continua de materiales de partida que contienen triglicéridos como aceites vegetales en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos de catalizador que comprenden catalizadores específicos de la hidrogenación.

10 Está aumentando continuamente el uso de fuentes renovables como aceites vegetales en la producción de combustible. Puesto que los aceites puros y las grasas de origen biológico muestran propiedades inferiores, ha habido un número considerable de propuestas para convertir dichos materiales en productos de combustible más satisfactorios. Una visión general completa del estado de la técnica se proporciona en el documento EP 1 741 768 A1.

15 Una posibilidad de mejora es el hidrotratamiento catalítico de aceites y grasas animales y vegetales para producir hidrocarburos saturados que, por ejemplo, pueden ser útiles como combustibles de diésel y/o queroseno. Dicho hidrotratamiento comprende la retirada de insaturaciones y la hidrodeshidrogenación de los triglicéridos. Debido a la naturaleza altamente exotérmica de estas reacciones, el control de la temperatura es muy importante para evitar reacciones secundarias no deseables. Dichas reacciones secundarias se promueven además por ácidos grasos libres que están presentes en cantidades considerables en aceites y grasas animales y vegetales. Para mitigar estos problemas se propone en el documento EP 1 741 768 A1 someter dichos materiales biológicos que contienen más de 5 % en peso de ácidos grasos libres a hidrotratamiento catalítico a una temperatura de reacción de 200 a 400 °C en presencia de un agente de dilución, siendo la relación de agente de dilución con respecto a alimentación fresca 5-30:1. El agente de dilución es preferentemente productos recirculados del proceso.

20 Sin embargo, el proceso propuesto en el documento EP 1 741 768 A1 todavía tiene algunas serias desventajas. Así, la cantidad de recirculación para proporcionar la cantidad necesaria de agente de dilución es muy alta. Esto constituye una alta carga hidráulica aguas abajo del reactor y requiere una considerable renovación de las unidades existentes para proporcionar el volumen de reactor aumentado requerido. Además, el documento EP 1 741 768 A1 enseña reducir el consumo de hidrógeno promoviendo la desoxigenación mediante reacciones de descarboxilación (formación de CO y CO₂ a partir de oxígeno carboxílico) mediante la selección adecuada del catalizador de hidrotratamiento. Sin embargo, dicha desoxigenación de los triglicéridos da como resultado la pérdida de valioso producto de parafina, desactivación del catalizador debido al efecto inhibitorio de CO y alta corrosividad debido a la presencia de CO₂.

25 La solicitud de patente US 2009/0318737 desvela un proceso de producción de un producto de hidrocarburo que comprende parafinas desde al menos una primera y una segunda porción de materia prima renovable, comprendiendo dicho proceso; tratar la primera porción de materia prima renovable en una primera zona de reacción hidrogenando y desoxigenando la primera porción de materia prima en condiciones de reacción para proporcionar un primer efluente que comprende parafinas; pasar al menos una porción del primer efluente a una segunda zona de reacción y tratar la segunda porción de materia prima renovable en la segunda zona de reacción hidrogenando y desoxigenando la segunda porción de materia prima renovable en condiciones de reacción para proporcionar un segundo efluente que comprende parafinas; y recircular una corriente de recirculación que comprende una porción de al menos uno de los efluentes de la zona de reacción a la primera zona de reacción en la que la relación de volumen de la corriente de recirculación a la primera porción de materia prima renovable está en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1. El documento US 2009/0318737 nunca menciona el uso del catalizador específico reivindicado en al menos el primer lecho de catalizador.

35 El documento WO2007/125332 desvela un proceso para la hidroconversión de aceites orgánicos para obtener fueloil diésel, que comprende: (a) inyectar un aceite mineral aguas arriba de un primer lecho de catalizador para el posterior pase a través de uno o más lechos de catalizador posteriores en presencia de una corriente que comprende hidrógeno, y preferentemente rica en hidrógeno; (b) inyectar, a tasas independientemente ajustables, uno o más aceites orgánicos de origen animal y/o vegetal, aguas arriba de los lechos de catalizador después del primer lecho, y para la reacción con el aceite mineral y/o su producto de reacción que pasa sobre todos los lechos de catalizador posteriores; (c) obtener productos de hidroconversión, y separar una salida aguas abajo de los lechos de catalizador en: a) una fracción de agua líquida b) una fracción gaseosa, que se recircula dentro del proceso; y c) una fracción líquida de hidrocarburos y gases disueltos; (d) retirar los gases disueltos de la fracción c) y recuperar un fueloil diésel que tiene un índice de cetano superior a 42 y una densidad inferior a 0,88. El documento WO2007/125332 nunca menciona el uso del catalizador específico reivindicado en al menos el primer lecho de catalizador. Además, se sabe que los catalizadores de sulfuro son activos con respecto a las siguientes reacciones de hidrotratamiento: hidrodeshidrosulfurización, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidroxigenación e hidrometalación.

55 Numerosos escritos tratan de su potencial en las reacciones de desoxigenación usadas para la conversión catalítica de biolíquido (que se origina de materiales oleaginosos o lignocelulosa) en combustible. En particular, Senol et al. (Applied Catalysis A: General vol. 326, 2007, p. 236-244) han estudiado la conversión de una molécula de tipo de

modelo de éster, representativa de la función hidrófila (grupo éster) y función lipófila (cadena de alquilo) de triglicéridos presentes en aceites vegetales, en presencia de los catalizadores de azufre CoMo o NiMo/Al₂O₃.

A diferencia de los catalizadores con una base metálica reducida, el uso de sólidos basados en sulfuros de metales de transición permite la producción de parafinas de molécula de tipo éster a modo de dos métodos de reacción:

- 5 • hidrodeshidrogenación, dando como resultado la formación de agua por consumo de hidrógeno y la formación de hidrocarburos que contienen un número de átomos de carbono (C_n) igual al de las cadenas de ácido graso inicial;
- descarboxilación/descarbonilación, dando como resultado la formación de óxidos de carbono (monóxido de carbono y dióxido de carbono: CO y CO₂) y a la formación de hidrocarburos que contienen un átomo de carbono menos (C_n-1) que las cadenas de ácido graso iniciales.

Por tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar un proceso que use menos recirculación, requiriendo menos renovación de las unidades existentes, minimizando la corrosión causada por ácidos grasos libres y/o evitando esencialmente las pérdidas de valioso producto parafínico y las otras desventajas anteriormente mencionadas debidas a la desoxigenación de triglicéridos mediante reacciones de descarboxilación.

- 15 Es otro objeto de la presente invención maximizar el rendimiento del gasoil de base y/o queroseno y promover el mecanismo de hidrodeshidrogenación descrito en a). La elección del catalizador de hidrogenación y las condiciones de operación pretenden así orientar la selectividad para beneficiar la hidrodeshidrogenación frente a la descarboxilación/descarbonilación, mientras que también tiene como objetivo limitar el consumo de hidrógeno al que es estrictamente necesario, y en particular al que resultaría de reacciones no deseadas tales como metanación.

- 20 Así, se ha mostrado que es posible controlar la selectividad de las reacciones de hidrodeshidrogenación de alimentaciones derivadas de fuentes renovables en función de la naturaleza de la fase activa y más particularmente en función de la relación atómica entre el metal (o metales) del grupo VIII y el metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa.

- 25 El introducir níquel en un catalizador basado en sulfuro de molibdeno en un proceso para la hidrodeshidrogenación de alimentaciones derivadas de fuentes renovables tiene una tendencia general a favorecer las reacciones conocidas como reacciones de descarboxilación/descarbonilación incluso si la reacción para la transformación de los aceites vegetales por hidrodeshidrogenación permanece en la mayoría.

- 30 Sin embargo, sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que el uso de una relación atómica entre metal (o metales) del grupo VIII y metal (o metales) del grupo VIB para dicha fase activa, y en particular usar una relación atómica Ni/Mo adecuada, puede controlar y potenciar la selectividad por las reacciones de hidrodeshidrogenación y, por tanto, limitar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y así limitar las desventajas causadas por la formación de óxidos de carbono.

- 35 Así, el catalizador empleado en al menos el primer lecho de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo del proceso de la invención comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, estando dichos elementos en la forma de sulfuro y siendo la relación atómica entre el metal (o metales) del grupo VIII y el metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095.

- 40 Por consiguiente, la invención se refiere a un proceso para la hidrogenación continua de materiales de partida que contienen triglicéridos como aceites vegetales para producir fracción de diésel y/o queroseno en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos de catalizador que comprenden en al menos el primer lecho de catalizador un catalizador específico de hidrogenación como se define en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas de la invención, mientras que los detalles y las ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

A continuación, la invención se describirá con referencia a la Figura 1, que muestra un esquema de proceso adecuado para llevar a cabo la invención.

- 45 En el proceso según la invención, el material de partida que contiene triglicéridos, el gas que contiene hidrógeno y el agente de dilución se pasan juntos a través de los lechos de catalizador del sistema de reactor en condiciones de hidrogenación, lechos que están dispuestos en serie. El material de partida que contiene triglicéridos puede ser cualquier aceite o grasa vegetal y animal. Dichos materiales se desvelan, por ejemplo, en el documento EP 1 741 768 A1. Son muy adecuados, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de coco y sebo de res, mientras que se prefieren los aceites vegetales y las grasas como aceite de Jatropha, aceite de palma, aceite de soja y aceite de colza.

- 55 El gas que contiene hidrógeno puede consistir en hidrógeno puro o comprender componentes adicionales que preferentemente son inertes, que significa que no reaccionan con el material de partida que contiene triglicéridos en las condiciones del proceso según la invención. Normalmente, dichos gases que contienen hidrógeno se producen de reformadores de vapor de agua, así como reformadores catalíticos. En la práctica, los gases adecuados pueden

contener 75 a 95 % en vol. de hidrógeno, siendo el resto hidrocarburos como metano, etano, propano y butano. Se usa hidrógeno en exceso (por ejemplo, al menos 50 %, preferentemente 75 a 400 % e incluso más preferido 100 a 300 %, como 150 %) del consumo teórico de hidrógeno y su cantidad se controla por la presión parcial del hidrógeno, que está en el intervalo de 10 a 80 bares.

5 Excepto por la fase de arranque, el agente de dilución es el producto del proceso según la invención.

Para el primer lecho de catalizador, el agente de dilución es la fracción específica del producto de hidrogenación obtenida por el presente proceso y se recircula a la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador y se denomina el agente de dilución añadido.

10 Para los lechos de catalizador que siguen al primer lecho de catalizador, el término agente de dilución comprende el producto de hidrogenación formado en cada lecho de catalizador, así como su fracción específica como se ha definido anteriormente y en la característica b) de la reivindicación 1, que se recircula a la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador y se denomina el agente de dilución añadido.

15 Durante el arranque, se puede usar cualquier hidrocarburo adecuado, por ejemplo, gasoil ligero, como agente de dilución añadido hasta que esté disponible suficiente producto de hidrogenación para la recirculación a la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador.

20 Con referencia a la Figura 1, la alimentación de material de partida (aquí aceite vegetal) se suministra a través de la línea 1, mientras que el gas que contiene hidrógeno se suministra a través de la línea 2. Ambas corrientes se dividen en diferentes corrientes parciales ($F_1, F_2 \dots F_n$ y $H_1, H_2 \dots H_n$) y la corriente de alimentación parcial más pequeña (F_1) se mezcla con la corriente parcial más pequeña de gas que contiene hidrógeno (H_1), la siguiente corriente de alimentación parcial grande (F_2) se mezcla con la siguiente corriente parcial grande de gas que contiene hidrógeno H_2 , etc. Las corrientes mixtas parciales así obtenidas se pasan a un lecho de catalizador, respectivamente, de forma que la corriente mixta parcial más pequeña ($F_1 + H_1$) se pasa al primer lecho de catalizador (3) en la parte superior del sistema de reactor de lecho fijo, la siguiente corriente mixta parcial grande ($F_2 + H_2$) se pasa al segundo lecho de catalizador (4), etc., de manera que la corriente mixta parcial más grande ($F_5 + H_5$) se pasa al último lecho de catalizador (7) en la parte inferior del sistema de reactor de lecho fijo.

Antes de que la primera corriente mixta parcial ($F_1 + H_1$) entre en el primer lecho de catalizador (3), se mezcla con agente de dilución añadido, entrando la relación de peso de agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida en el primer lecho catalítico (F_1) y no superando 4:1, estando en el primer lecho catalítico la relación de peso de agente de dilución añadido con respecto a F_1 .

30 Similarmente, las corrientes mixtas parciales adicionales ($F_2 + H_2$; $F_3 + H_3$; etc.) se mezclan con los componentes (producto de hidrogenación, gas que contiene hidrógeno sin reaccionar, agente de dilución añadido) del lecho de catalizador previo en zonas de mezcla entre los lechos de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo.

35 Por tanto, la relación de peso de agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida que es esencialmente la misma a la entrada de todos los lechos de catalizador y no supera 4:1 es la relación de peso de agente de dilución añadido ya definido y el producto de hidrogenación formado en el (los) lecho(s) de catalizador previo(s) con respecto a alimentación fresca de material de partida (F_n) que entra en el lecho de catalizador en cuestión.

La relación de peso de "agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida" como se define en la reivindicación 1 también puede referirse a la relación de recirculación en peso local.

40 Para el primer lecho de catalizador, "agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida", es decir, la relación de recirculación en peso local se puede expresar en el primer lecho de catalizador como la relación de peso de agente de dilución añadido (producto de hidrogenación de recirculación con respecto al primer lecho catalítico)/ F_1 (alimentación fresca que entra el primer lecho catalítico).

45 La relación de peso de "agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida" en el segundo lecho de catalizador, también denominada la relación de recirculación en peso local para el segundo lecho de catalizador, es la relación de peso de (agente de dilución añadido + producto de hidrogenación formado en el primer lecho de catalizador)/ F_2 (alimentación fresca que entra en el segundo lecho catalítico).

50 La relación de peso de "agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida" en el tercer lecho de catalizador, también denominada la relación de recirculación en peso local para el tercer lecho de catalizador, es la relación de peso del (agente de dilución añadido + producto de hidrogenación formado en el primer y en el segundo lecho de catalizador)/ F_3 (alimentación fresca que entra en el tercer lecho catalítico).

Etc.

Preferentemente, las corrientes parciales de alimentación y las corrientes parciales correspondientes de gas que contiene hidrógeno se mezclan todas en la misma relación de metro cúbico estándar de gas con respecto a metro cúbico de alimentación de material de partida.

- 5 Preferentemente, cada corriente parcial de alimentación de material de partida se mezcla con la corriente parcial correspondiente de gas que contiene hidrógeno para formar una corriente mixta parcial ($F_1 + H_1$, $F_2 + H_2$, etc.) antes de entrar en el sistema de reactor.

Alternativamente, pero menos preferido, las corrientes parciales de alimentación y las corrientes parciales correspondientes de gas que contiene hidrógeno se alimentan directamente a las zonas de mezcla antes del primer lecho de catalizador y entre los lechos de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo sin mezcla previa.

- 10 La temperatura de la corriente de alimentación de material de partida y las corrientes parciales de alimentación es inferior a 80 °C, pero suficientemente alta para permitir el transporte adecuado de la alimentación de material de partida al sistema de reactor, es decir, la viscosidad del material de partida debe ser apropiada. Similarmente, la temperatura del gas que contiene hidrógeno es tan baja como sea razonable en aspectos prácticos puesto que las bajas temperaturas de hidrógeno son ventajosas con respecto a la extinción del producto de hidrogenación que abandona los lechos de catalizador y también con respecto a la cantidad de agente de dilución añadido requerida en la entrada del primer lecho de catalizador. Sin embargo, puesto que el hidrógeno se tiene que comprimir a la presión deseada en el sistema de reactor que conduce a un aumento de temperatura, el hidrógeno comprimido se enfría frecuentemente hasta una temperatura adecuada. En la práctica, la temperatura del hidrógeno no debe superar 110 °C y principalmente esta dentro del intervalo de 40 a 100 °C, como 50 °C.
- 15
- 20 La temperatura de la corriente mixta parcial introducida en la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador se ajusta además con agente de dilución añadido, que es una fracción específica del producto de hidrogenación obtenido por el presente proceso. Se recupera de la salida del reactor mezcla de producto por separación en una o dos etapas sin reducción de presión controlada. En el caso de una separación en dos etapas, se recupera de la salida del reactor mezcla de productos por separación en dos etapas sin reducción de presión controlada a 145 a 280 °C (separador de alta temperatura 8) y 15 a 60 °C (separador de baja temperatura 9). Este ajuste de la temperatura en la entrada del reactor se soporta por el intercambiador de calor (10), si se requiere o es deseable.
- 25

En una realización preferida, el condensado de la fracción específica obtenida de la segunda etapa de separación se expande en el recipiente de desgasificación (12) antes de recircularse a la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador.

- 30 La temperatura en la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador se debe ajustar de manera que la temperatura en la salida del primer lecho de catalizador sea preferentemente no superior a 280 °C. Una temperatura adecuada en la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador puede ser, por ejemplo, 200 °C, temperatura que, debido a la reacción de hidrogenación, aumenta hasta, por ejemplo, 250 °C en la salida del primer lecho de catalizador. La hidrogenación del material de partida debe ser esencialmente completa en el primer lecho y también en los siguientes lechos.
- 35

- Al producto de hidrogenación que abandona el primer lecho de catalizador (3) se añade la segunda corriente mixta parcial de material de partida y gas que contiene hidrógeno ($F_2 + H_2$) en una cantidad tal que la relación de peso de agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida sea esencialmente la misma que en la entrada del primer lecho de catalizador (3). Si dicha relación es, por ejemplo, 4:1 en la entrada del primer lecho de catalizador (3), entonces la cantidad de alimentación de material de partida (F_2) fresca introducida por la segunda corriente mixta parcial ($F_2 + H_2$) debe ser mayor en un factor de 1,25 de la cantidad de alimentación de material de partida (F_1) introducida por la corriente mixta parcial ($F_1 + H_1$) en la entrada del primer lecho de catalizador (3) de manera que la relación de peso de agente de dilución (agente de dilución añadido y agente de dilución formado en el primer lecho de catalizador) sea otra vez 4:1. Similarmente, se prefiere que la cantidad de hidrógeno (H_2) proporcionada por la segunda corriente mixta parcial ($F_2 + H_2$) sea un factor de 1,25 mayor que la cantidad de hidrógeno proporcionada por la primera corriente mixta parcial ($F_1 + H_1$) para mantener el mismo exceso de hidrógeno en el segundo lecho de catalizador (4) que en el primer lecho de catalizador (3).
- 40
- 45

- Mediante la adición de la segunda corriente mixta parcial ($F_2 + H_2$) al producto de hidrogenación que sale del primer lecho de catalizador (3), se reduce la temperatura del último de manera que la mezcla recién formada que entra en el segundo lecho de catalizador (4) tiene una temperatura más baja aceptable, por ejemplo 200 °C, de manera que las condiciones de reacción en los lechos de catalizador (3) y (4) son preferentemente esencialmente las mismas.
- 50

- El producto de hidrogenación que abandona el segundo lecho de catalizador (4) se mezcla con la tercera corriente mixta parcial ($F_3 + H_3$), cuya la cantidad es el mismo factor, por ejemplo 1,25, mayor que la corriente mixta parcial precedente ($F_2 + H_2$), es decir, la cantidad de alimentación de material de partida (F_3) fresca añadida a través de la tercera corriente mixta parcial ($F_3 + H_3$) es el mismo factor, por ejemplo 1,25, mayor que la cantidad de alimentación de material de partida (F_2) fresca introducida por la segunda corriente mixta parcial ($F_2 + H_2$). Lo mismo se aplica preferentemente a la cantidad de hidrógeno (H_3) introducida por la tercera corriente mixta parcial ($F_3 + H_3$) para
- 55

mantener el mismo exceso de hidrógeno en el tercer lecho de catalizador (5) que en el primer y segundo lechos de catalizador (3, 4).

Entonces se introduce en el tercer lecho de catalizador (5) la mezcla del producto de hidrogenación que abandona el segundo lecho de catalizador (4) y la tercera corriente mixta ($F_3 + H_3$).

- 5 El procedimiento descrito se repite con cada producto de hidrogenación que abandona los siguientes lechos de catalizador antes de entrar en el siguiente lecho de catalizador.

Para mejorar el control de la temperatura, las válvulas que regulan las corrientes parciales de material de partida y gas que contiene hidrógeno se pueden accionar por los valores de temperatura en las entradas y salidas del lecho de catalizador de manera que adapten las corrientes parciales de alimentación de material de partida y gas que
10 contiene hidrógeno, así como la corriente de agente de dilución añadido durante la operación, de tal manera que se mantengan las temperaturas deseadas en la entrada de los lechos de catalizador y en los lechos de catalizador. Esto se ejemplifica por las líneas de puntos en la Figura 1. Además, el control de la temperatura se puede influir variando la temperatura de la alimentación de material de partida y el gas que contiene hidrógeno alimentados al sistema de reactor (véase anteriormente).

- 15 El producto de hidrogenación que abandona el último lecho de catalizador (7) se retira a través de la línea 11 y se pasa a las etapas de separación anteriormente descritas. La parte del producto de hidrogenación que no se recircula para la adición a la primera corriente mixta parcial se puede someter a procesamiento adicional, como isomerización o hidrocrackeo, así como combinación con componentes de refinería.

- 20 De lo anterior se deduce que el agente de dilución solo se añade a la primera corriente mixta parcial que entra en la entrada del reactor y que pasa a través del primer lecho de catalizador. Entre los lechos de catalizador no se añade agente de dilución adicional. Preferentemente, la relación de peso de agente de dilución añadido con respecto a alimentación total de material de partida, también denominada la relación de recirculación en peso global, es inferior a 1, más preferido inferior a 0,5, incluso más preferido inferior a 0,4 e incluso más preferido inferior a 0,2 (por ejemplo, aproximadamente 0,4 o aproximadamente 0,2, como en el Ejemplo 3).

- 25 Se prefiere que las corrientes parciales de alimentación y las corrientes parciales de gas que contiene hidrógeno se mezclen todas en la misma relación de metro cúbico estándar de gas con respecto a metro cúbico de alimentación de material de partida. Similarmente, se prefiere que la cantidad de corrientes mixtas parciales con respecto al segundo y los siguientes lechos de catalizador se controle para ajustar la temperatura en la entrada de cada lecho de catalizador a esencialmente la misma temperatura que aquella en la entrada del reactor en el primer lecho de
30 catalizador.

El sistema de reactor adecuado para llevar a cabo el proceso según la invención puede comprender cualquier número adecuado de lechos de catalizador. Normalmente comprende más de 3, preferentemente más de 4, y en particular más de 5, pero menos de 20, preferentemente menos de 15 y en particular menos de 10 lechos de catalizador. En otras palabras, n es preferentemente 4 a 19, más preferido 5 a 14 y particularmente preferido 6 a 9.

- 35 Según la invención, se usa en al menos el primer lecho de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo un catalizador de hidrogenación a granel o soportado que comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, estando dichos elementos en la forma de sulfuro, y siendo la relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095.

- 40 El término "fase activa" significa la fase que contiene el elemento o elementos del grupo de metales en la forma de sulfuro; en este caso, la fase activa del catalizador de la invención está constituida por al menos un elemento de sulfuro del grupo VIB y al menos un elemento de sulfuro del grupo VIII.

- Según la presente invención, el catalizador usado en el proceso de la invención puede estar soportado, es decir, comprende un soporte de mineral amorfo seleccionado del grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales y dicho soporte es preferentemente alúmina. Este soporte también puede incluir ventajosamente otros compuestos, tales como óxidos seleccionados del grupo formado por óxido de boro, circonia, óxido de titanio y anhídrido fosfórico, por ejemplo.
45

- Preferentemente, el soporte de mineral amorfo está constituido por alúmina solo, y, muy preferentemente, por η -, δ - o γ -alúmina solo. Así, en esta realización preferida, dicho soporte no contiene ningún otro compuesto y está
50 constituido por 100 % de alúmina.

Según la presente invención, dicho catalizador usado en el proceso de la invención puede estar alternativamente en forma a granel, es decir, sin un soporte.

- Según el proceso de la invención, la fase activa de dicho catalizador en la forma soportada o a granel está constituida por al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, siendo dicho elemento
55 del grupo VIB seleccionado de molibdeno y tungsteno; preferentemente, dicho elemento del grupo VIB es molibdeno;

y dicho elemento del grupo VIII se selecciona de níquel y cobalto; preferentemente, dicho elemento del grupo VIII es níquel.

Según el proceso de la invención, la relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB es estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, preferentemente en el intervalo 0,01 a 0,08, más preferentemente en el intervalo 0,01 a 0,05 y altamente preferentemente en el intervalo 0,01 a 0,03.

Preferentemente, el metal del grupo VIB es molibdeno y el metal del grupo VIII es níquel y la relación atómica del metal del grupo VIII con respecto al metal del grupo VIB, es decir, la relación atómica Ni/Mo, es estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, preferentemente en el intervalo 0,01 a 0,08, más preferentemente en el intervalo 0,01 a 0,05 y altamente preferentemente en el intervalo 0,01 a 0,03.

En el caso en el que dicho catalizador esté en la forma soportada, la cantidad de óxido del elemento VIB está ventajosamente en el intervalo 1 % a 30 % en peso con respecto a la masa total de catalizador, preferentemente en el intervalo 10 % a 25 % en peso, más preferentemente en el intervalo 15 % a 25 % en peso y todavía más preferentemente en el intervalo 17 % a 23 % en peso, y la cantidad del óxido del elemento del grupo VIII es ventajosamente estrictamente superior a 0 % e inferior a 1,5 % en peso con respecto a la masa de catalizador total, preferentemente en el intervalo 0,05 % a 1,1 % en peso, más preferentemente en el intervalo 0,07 % a 0,65 % en peso y todavía más preferentemente en el intervalo 0,08 % a 0,36 % en peso.

En el contexto de la invención, el valor mínimo de la relación atómica Ni/Mo de 0,01 para un contenido de óxido de molibdeno de 1 % en peso corresponde a un contenido de níquel de 50 ppm en peso, detectable por las técnicas usuales de análisis elemental por ICP (plasma inductivamente acoplado), siendo dicho límite de detección de níquel del orden de ppm.

En el caso en el que dicho catalizador esté en la forma a granel, la cantidad de óxido de los elementos del grupo VIB y VIII se define por las relaciones atómicas del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB como se define según la invención.

Para una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, la cantidad de elemento del grupo VIB es ventajosamente superior a 95,3 % y estrictamente inferior a 100 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y la cantidad del elemento del grupo VIII es ventajosamente estrictamente superior a 0 e inferior a 4,7 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB en el intervalo 0,01 a 0,08, la cantidad de elemento del grupo VIB está ventajosamente en el intervalo 96 % a 99,4 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y la cantidad del elemento del grupo VIII está ventajosamente en el intervalo 0,6 % a 4 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIII. Para una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB en el intervalo 0,01 a 0,05, la cantidad de elemento del grupo VIB está ventajosamente en el intervalo 97,4 % a 99,4 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y la cantidad del elemento del grupo VIII está ventajosamente en el intervalo 0,6 % a 2,6 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIII. Para una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB en el intervalo 0,01 a 0,03, la cantidad de elemento del grupo VIB está ventajosamente en el intervalo 98,4 % a 99,4 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y la cantidad del elemento del grupo VIII está ventajosamente en el intervalo 0,6 % a 1,6 % en peso como el equivalente de óxido del elemento del grupo VIII. El catalizador de la invención también puede contener ventajosamente al menos un elemento de dopaje seleccionado de fósforo, flúor y boro; preferentemente, el elemento de dopaje es fósforo, para obtener una alta velocidad de conversión mientras que se mantiene una selectividad de reacción por el método de hidrodesoxigenación.

Si dicho catalizador está en forma soportada, dicho elemento de dopaje se deposita ventajosamente sobre el soporte. También es ventajosamente posible depositar silicio sobre el soporte, solo o con el fósforo y/o boro y/o flúor.

Si se usa un catalizador soportado, la función de hidrogenación se puede introducir en dicho catalizador por cualquier método conocido por el experto, tal como, por ejemplo, comezcla, impregnación en seco, etc.

Si dicho catalizador es un catalizador a granel, dicho elemento de dopaje se deposita ventajosamente sobre la fase activa.

Si dicho catalizador es un catalizador a granel, se obtiene de cualquiera de los métodos de síntesis conocidos por el experto, tales como sulfuración directa de precursores de óxido y descomposición térmica de tiosal metálica.

En el caso en el que dicho catalizador esté en la forma a granel o en la forma soportada, el contenido de elemento de dopaje, siendo dicho elemento de dopaje preferentemente fósforo, es ventajosamente estrictamente superior a 0,5 % e inferior a 8 % en peso del óxido P₂O₅ en relación con la masa total de catalizador, y, preferentemente, superior a 1 % e inferior a 8 %, y, muy preferentemente, superior a 3 % e inferior a 8 % en peso.

Dicho elemento de dopaje no es parte de la fase activa como se ha definido anteriormente, pero estos elementos tienen un efecto indirecto sobre la fase activa y particularmente sobre la actividad catalítica: permiten la mejor dispersión de la fase activa que contiene azufre, y un aumento en la acidez del catalizador favorable para las reacciones de hidrotratamiento.

- 5 El uso del catalizador descrito anteriormente en al menos el primer lecho de catalizador del proceso de la invención significa que la formación de óxidos de carbono se puede limitar por los motivos dados anteriormente, limitando las reacciones de descarboxilación/descarbonilación.

Así se ha mostrado que es posible controlar la selectividad de las reacciones de hidrodesoxigenación de alimentaciones derivadas de fuentes renovables y minimizar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación en función de la naturaleza de la fase activa y más particularmente en función de la relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa.

10 Sorprendentemente, el uso de un catalizador que tiene una relación atómica de metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa y en particular el uso de una relación atómica Ni/Mo estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095 significa que se puede controlar y potenciar la selectividad por las reacciones de hidrodesoxigenación; así, se pueden limitar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y así se limitan los problemas causados por la formación de óxidos de carbono.

Además, el aumento en la cantidad del elemento del grupo VIII y en particular níquel tiende a favorecer la reacción de descarboxilación/descarbonilación aún cuando la hidrodesoxigenación siga siendo la principal reacción. Así, se ha demostrado que se optimiza la selectividad por la hidrodesoxigenación, en particular para valores de la relación atómica Ni/Mo en el intervalo 0,01 a 0,03.

20 En una primera realización de la presente invención, el catalizador de hidrogenación según la invención se usa solo en el primer lecho de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo.

En esta primera realización, otro catalizador de hidrogenación comprende al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII y al menos un elemento del grupo VIII y al menos un soporte de óxido refractario seleccionado de alúmina y sílice-alúmina, siendo seleccionado dicho elemento del grupo VIB de molibdeno y tungsteno; preferentemente, dicho elemento del grupo VIB es molibdeno; y dicho elemento del grupo VIII se selecciona de níquel y cobalto; preferentemente, dicho elemento del grupo VIII es níquel, estando dichos elementos en la forma de sulfuro, se usa preferentemente en los lechos de catalizador que siguen al primero, presentando dicho catalizador de hidrogenación una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB entre 0,1 y 1.

En otra realización de la presente invención, el catalizador de hidrogenación según la invención se usa en el primer lecho de catalizador y en uno o más lechos de catalizador sucesivos que siguen al primero.

En esta otra realización, otro catalizador de hidrogenación comprende al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, siendo seleccionado dicho elemento del grupo VIB de molibdeno y tungsteno; preferentemente, dicho elemento del grupo VIB es molibdeno; y dicho elemento del grupo VIII se selecciona de níquel y cobalto; preferentemente, dicho elemento del grupo VIII es níquel, estando dichos elementos en la forma de sulfuro, se usa preferentemente en los siguientes lechos de catalizador, presentando dicho catalizador de hidrogenación una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB entre 0,1 y 1.

40 En una realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidrogenación según la invención se usa en cada lecho de catalizador del sistema de reactor de la presente invención.

El uso del catalizador según la invención en al menos el primer lecho de catalizador del proceso de la invención hace posible limitar la formación de óxido de carbono limitando las reacciones de descarboxilación/descarbonilación.

45 En el contexto de la invención, así es posible mantener una conversión global de la carga de materiales de partida que contienen triglicéridos, es decir, conversión por hidrodesoxigenación y por una mezcla de descarboxilación/descarbonilación, que es ventajosamente superior o igual a 90 %, y, preferentemente, la conversión global de la carga es igual a 100 %, mientras que se maximiza el rendimiento del producto de hidrodesoxigenación, es decir, de productos desoxigenados que sigue siendo ventajosamente 90 % o mayor, preferentemente 95 % o mayor y más preferentemente 96 % o mayor.

50 Según la invención, la conversión de la alimentación por descarboxilación/descarbonilación o el rendimiento del producto de descarboxilación/descarbonilación de la carga que se origina de fuentes renovables se limita a como máximo 10 %, se limita preferentemente a como máximo 5 % y se limita más preferentemente a como máximo 4 %.

La reacción de hidrodesoxigenación da como resultado la formación de agua por consumo de hidrógeno y la formación de hidrocarburos con un número de átomos de carbono igual al de las cadenas de ácido graso iniciales. Las alimentaciones consideradas en la presente invención contienen principalmente compuestos de hidrocarburo de

número par. Esto es una característica que se conoce bien en los aceites vegetales, aceites derivados de algas y aceites de pescado que están principalmente compuestos de triglicéridos cuyas cadenas de hidrocarburo contienen un número par de átomos de carbono, generalmente de 8 a 24. Ciertas grasas de origen animal pueden tener cadenas de hidrocarburo que contienen 17 átomos de carbono que ascienden a un pequeño porcentaje (generalmente 2 % a 3 % en peso) (referencia: Biodiesel, the comprehensive handbook, por Martin Mittelbach y Claudia Remschmidt). El efluente derivado del proceso de hidrodesoxigenación de la invención comprende así compuestos de hidrocarburo con un número de átomos de carbono (C_n) (siendo n un número par) que es igual al de las cadenas de ácido graso iniciales, que se compara en la gran mayoría con compuestos de hidrocarburo que comprenden un átomo de carbono menos (C_{n-1}) (siendo $n-1$ impar, por definición) en comparación con las cadenas de ácidos grasos iniciales, que se obtienen por reacciones de descarbonilación/descarboxilación. La selectividad por la vía de hidrodesoxigenación se demuestra midiendo el rendimiento total de los compuestos de hidrocarburo con un número de átomos de carbono (C_n) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales y el rendimiento total de los compuestos de hidrocarburo que comprenden un átomo de carbono menos (C_{n-1}) en comparación con las cadenas de ácidos grasos iniciales en la fracción de combustible mejorable. Los rendimientos de hidrocarburos (C_n) que contienen un número par de átomos de carbono y (C_{n-1}) que contienen un número impar de átomos de carbono que proporcionan acceso a la selectividad de la reacción para la reacción de hidrodesoxigenación se obtienen por análisis de cromatografía de gases de los efluentes líquidos de la reacción que se pueden mejorar a combustible. La técnica para la medición por análisis de cromatografía de gases es un método que se conoce por el experto.

A menos que se especifique lo contrario, el proceso según la invención se lleva a cabo en condiciones de hidrogenación generalmente conocidas en la técnica, véase, por ejemplo, el documento EP 1 741 768 A1. Por consiguiente, la presión puede estar dentro de los intervalos conocidos de 20 a 150 bares, preferentemente entre 50 y 100 bares.

Como se ha establecido anteriormente, se usa hidrógeno en exceso. En el proceso según la invención se prefiere que la relación de hidrógeno con respecto a la alimentación de material de partida esté en el intervalo de 100 a $1.000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

Para evitar reacciones secundarias, en particular descarbonilación/descarboxilación, la hidrogenación tiene lugar a temperaturas de 145 a 280 °C. Puesto que durante la hidrogenación aumenta la temperatura, se tienen que controlar las temperaturas en las entradas de los lechos de catalizador de manera que la temperatura de la mezcla de reacción que sale del lecho de catalizador no sea demasiado alta y preferentemente no superior a 280 °C. Preferentemente, la temperatura en las entradas de los lechos de catalizador no debe ser superior a 250 °C, más preferentemente dicha temperatura es 220 °C o menos.

Para realizar el proceso según la invención, óptimamente la velocidad espacial (LHSV) de la alimentación de material de partida en cada lecho está en el intervalo desde 0,1 hasta $5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de catalizador/h, mientras que la velocidad lineal del material líquido debe estar en el intervalo desde 1 hasta 6 mm/s. Dichas bajas velocidades lineales son ventajosas para lograr la baja caída de presión, mantenimiento óptimo y, por consiguiente, máxima conversión diana, y no se logran con altas relaciones de recirculación como se desvela en el estado de la técnica.

El volumen de los lechos de catalizador puede aumentar en la dirección del flujo para asegurar esencialmente la misma velocidad espacial para cada corriente de alimentación de material de partida nuevo (F_1 a F_n). Así, se prefiere que la velocidad espacial basada en el material de partida nuevo introducida en cada lecho de catalizador sea aproximadamente la misma en todos los lechos de catalizador y esté dentro del intervalo anteriormente establecido. Sin embargo, la velocidad lineal de la alimentación de material de partida en cada lecho de catalizador es diferente y aumenta de lecho a lecho en la dirección aguas abajo, pero debe estar en el intervalo anteriormente establecido en todos los lechos.

Para los procesos como aquél según la invención, normalmente se usan reactores de lecho percolador. Los reactantes (alimentación fresca e hidrógeno) se pasan a través del reactor en flujo en contracorriente desde la parte superior hasta la parte inferior del reactor. Se conocen bien dichos reactores y se usan preferentemente en la presente invención (véase, por ejemplo, el documento US 7.070.745 B2, en particular la columna 1; Andreas Schulze "Entwicklung der Strukturen der Erdölraffinerien in Deutschland, 27.06.2005, esquema "Hydrorafination (Hidrotratamiento)").

Es esencial en el proceso según la invención que cada corriente parcial de alimentación de material de partida que sigue en la dirección aguas abajo sea mucho mayor que la precedente, que la relación de peso de agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida sea esencialmente la misma en la entrada de todos los lechos de catalizador y no supere 4:1. Así, se prefiere que la relación de peso de agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida en la entrada del reactor sea 4:1 o menos y cada corriente parcial de alimentación de material de partida fresca sea un factor de 1,25 o más mayor que la corriente parcial previa.

Preferentemente, cada corriente parcial de gas que contiene hidrógeno que sigue en la dirección aguas abajo también es mayor que la precedente en esencialmente el mismo factor que las corrientes parciales correspondientes de alimentación de material de partida con las que se mezclan. Por consiguiente, se prefiere que en la realización

mencionada anteriormente cada corriente parcial de gas que contiene hidrógeno también sea un factor de 1,25 o más mayor que la corriente parcial previa.

El proceso según la invención proporciona importantes beneficios en que solo se requiere un mínimo de recirculación basada en el material de partida nuevo total. Esto da como resultado a su vez una baja carga hidráulica aguas abajo del reactor y permite el uso de unidades existentes sin renovación considerable. En comparación, el control de la temperatura en el estado de la técnica como en el proceso desvelado en el documento EP 1 741 768 A1 requiere altas cantidades de recirculación que a su vez significa altas inversiones y altos costes de operación. Además, la alta dilución es desventajosa con respecto al rápido transporte requerido de hidrógeno a los centros catalíticos del catalizador de hidrogenación.

Otra ventaja del proceso según la invención es su alta flexibilidad, que significa que prácticamente todos los materiales de partida que contienen triglicéridos disponibles se pueden procesar a pesar del hecho de que varía considerablemente la exotermia de los materiales de partida adecuados como aceites y grasas.

Además, el proceso según la invención es flexible en tanto que permite el coprocesamiento con aceites minerales sin problemas, por ejemplo, fracciones de destilación directa como gasolina pesada, queroseno, gasoil ligero y similares. Puesto que dichos constituyentes de aceite mineral también tienen un "efecto diluyente", es frecuentemente posible reducir más la cantidad de recirculación.

Preferentemente, la corriente de aceite mineral se inyecta junto con la corriente de material de partida que contiene triglicéridos.

Para retirar el azufre y opcionalmente también el nitrógeno de los constituyentes de aceite mineral, se sitúa un segundo reactor entre el sistema de reactor de lecho fijo anteriormente descrito y el separador de alta temperatura 8 y el separador de baja temperatura 9, reactor que opera a temperaturas mayores que las requeridas para este fin superiores a 280 °C, por ejemplo 310 a 330 °C. Si el producto obtenido por el proceso de la presente invención se debe someter a procesamiento adicional, como isomerización con catalizadores de metales nobles sensibles al nitrógeno, entonces dicho segundo reactor es útil aunque solo se procesa aceite vegetal para retirar la baja cantidad de moléculas que contienen nitrógeno (5 a 10 ppm) que están contenidas en los aceites vegetales y no se retiran a las bajas temperaturas en el primer sistema de reactor de lecho fijo para la hidrogenación continua según la presente invención.

El coprocesamiento con aceites minerales es de particular importancia cuando se lleva a cabo el proceso según la presente invención en unidades existentes, puesto que permite compartir la utilización de capacidad correspondiente a los requisitos específicos de una refinería. Así, si no se puede reservar completamente una unidad existente para el procesamiento de aceites vegetales, su capacidad se puede usar parcialmente para el hidrotratamiento de fracciones de aceite mineral y parcialmente para la hidrogenación de aceites vegetales según la presente invención. De este modo, los constituyentes del aceite mineral en una cantidad de hasta 1/3 de la corriente de alimentación de material de partida se pueden usar e hidrotratar junto con los constituyentes del aceite vegetal.

En la región aguas arriba, la temperatura del material de partida que contiene triglicéridos es baja, de manera que no existe corrosión por ácidos grasos libres. Esto permite el uso de equipo existente puesto que no se requiere acero inoxidable.

En el proceso según la invención y gracias a la combinación de las condiciones de operación aplicadas a la entrada del lecho de catalizador y al uso de un catalizador específico de hidrogenación, se logra un rendimiento máximo hacia el valioso producto de parafina y prácticamente no existen pérdidas de C por reacciones laterales de descarbonilación/descarboxilación que forman CO y CO₂. Así, también se minimiza la corrosión aguas abajo.

Debido a las temperaturas comparativamente bajas usadas en todo el proceso y debido al hecho de que se evitan picos de temperatura no deseables, la invención proporciona una conversión extremadamente suave del material de partida que contiene triglicéridos sin reacciones secundarias que alteren la calidad del producto líquido y sin daño al catalizador.

Ejemplo 1

Se usó un aceite de colza (densidad a 15 °C = 920 kg/m³) a 1,0 LHSV basado en alimentación fresca, 5 MPa y 900 litros de H₂ por litro de alimentación fresca en un reactor adiabático con 3 lechos de catalizador que contenían el mismo catalizador NiMoP1 que presentaba la composición mencionada a continuación. El volumen catalítico total se distribuye en los 3 lechos del siguiente modo 47 % en vol / 28 % en vol / 25 % en vol.

La composición de ácidos grasos del aceite de colza se da en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición de ácidos grasos (% en peso)	Valores
C14:0	0,1
C16:0	5,0
C16:1	0,3
C17:0	0,1
C17:1	0,1
C18:0	1,5
C18:1	60,1
C18:2	20,4
C18:3	9,6
C20:0	0,5
C20:1	1,2
C22:0	0,3
C22:1	0,2
C24:0	0,1
C24:1	0,2

El catalizador usado según la invención comprende una fase activa constituida por 0,22 % en peso de NiO, 21 % en peso de MoO₃ y 5 % en peso de P₂O₅ soportado sobre una gamma-alúmina. El catalizador NiMoP1 tuvo una relación atómica Ni/Mo igual a 0,02.

5 El catalizador soportado se preparó por impregnación en seco de precursores de óxido en disolución, luego sulfuración *in situ* a una temperatura de 350 °C antes del ensayo usando una alimentación de diesel de destilación directa añadida con 2 % en peso de disulfuro de dimetilo (DMDS). Después de la sulfuración *in situ* en la unidad a presión, se envió al reactor la alimentación derivada de una fuente renovable constituida por aceite de colza descrita en la Tabla 1.

10 Para mantener el catalizador en el estado sulfurado, se añadieron 50 ppm en peso de azufre a la alimentación en forma de DMDS. En las condiciones de reacción, el DMDS se descompuso completamente para formar metano y H₂S.

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

15 Como se muestra en la Fig. 1, el aceite, que se almacenó por encima del punto de fluidez a 60 °C, se dividió sin calentamiento adicional en 3 corrientes parciales F₁, F₂ y F₃ y se mezcló con corrientes parciales de hidrógeno H₁, H₂ y H₃ en una relación de 900 litros por 1 litro de alimentación fresca. Las corrientes parciales de hidrógeno se proporcionaron a 50 °C a una presión ligeramente superior a la presión del reactor. Después de mezclar la corriente parcial F₁ con la corriente parcial de hidrógeno H₁, se añadió una fracción específica como agente de dilución para controlar la temperatura en la entrada del reactor, así como la temperatura promedio del primer lecho de catalizador.

20 El primero se controla principalmente por el ajuste de la temperatura de la fracción específica, mientras que el último se controla principalmente por la cantidad de la fracción específica.

La fracción específica tuvo una temperatura de 315 °C y se añadió a la corriente mixta parcial de alimentación fresca e hidrógeno (F₁ + H₁) en un exceso de 2 basado en el peso de la alimentación fresca. La relación de recirculación local para el lecho 1 (agente de dilución añadido / alimentación fresca enviada a la entrada del lecho 1) se establece al valor de 2,0. La temperatura en la entrada del reactor fue 210 °C y la temperatura promedio en el primer lecho de catalizador fue 245 °C.

25

La fracción específica usada como agente de dilución se obtuvo de la mezcla de productos que sale del reactor a través de la línea (11) por separación en dos etapas a casi la temperatura de salida del reactor (separador de alta temperatura 8) y 45 °C (separador de baja temperatura 9) y por posterior expansión del condensado obtenido a 45 °C hasta 5 MPa en el recipiente de desgasificación (12).

30

Controlando la cantidad de las corrientes mixtas parciales de alimentación fresca fría H_2 , $F_2 + H_2$ y $F_3 + H_3$ en cada lecho de catalizador posterior, se ajustó otra vez la misma temperatura de entrada de 210°C para cada lecho. Después de todo, la división del volumen total de alimentación fresca fue aproximadamente del siguiente modo: 25 % de F_1 , 30 % de F_2 , 45 % de F_3 .

- 5 Fue sorprendente que esta operación del reactor permitiera el ajuste de la temperatura promedio a 245 ± 1 °C para los 3 lechos de catalizador de manera que las condiciones de hidrogenación fueran aproximadamente las mismas en todos los lechos. Esto también se logró cuando se usó otra alimentación fresca con una composición diferente, que liberó un calor de reacción considerablemente diferente debido a la saturación diferente. Variando las proporciones de los componentes, la misma temperatura se podría ajustar en todos los lechos de catalizador.

- 10 Durante el periodo de ensayo de más de 1.000 horas no hubo indicación de pérdida de actividad o rendimiento.

La estructura de rendimiento promedio se resume en la Tabla 2. Se ha obtenido gracias a un balance preciso, calculado del siguiente modo:

- el peso de aceite procesado durante un periodo dado se mide midiendo el peso de aceite inyectado durante el periodo de tiempo.
- 15 - se determina el peso de productos en la salida (agua e hidrocarburos), mientras que la cantidad de gases se calcula usando el volumen total de gas y la composición de gas del análisis de CG en línea.
- el consumo de hidrógeno se calcula usando el contenido de hidrógeno en la alimentación y en los productos (gas y líquido).

Tabla 2

Conversión global (% en peso)	100,0
Refinado (hidrocarburos totales)	85,6
(% en peso basado en la alimentación)	
consumo de H ₂ quím. % en peso basado en la alimentación	3,5
C ₄ - % en peso basado en la alimentación	5,5
CO % en peso basado en la alimentación	0,15
CO ₂ % en peso basado en la alimentación	0,35
H ₂ O % en peso basado en la alimentación	11,9
Rendimiento de HDO en hidrocarburo líquido (% en peso)	96,8
Rendimiento de DCO en hidrocarburo líquido (% en peso)	3,2

- 20 El rendimiento de HDO es el contenido en los hidrocarburos líquidos formados por el proceso, hidrocarburos que
 tienen un número de carbonos par en el intervalo C14-C24, expresado en % en peso del producto de hidrocarburo
 total. El rendimiento de DCO es el contenido en los hidrocarburos líquidos formados por el proceso, hidrocarburos
 que tienen un número de carbonos impar en el intervalo C15-C23, expresado en % en peso del producto de
 hidrocarburo total. Ambos rendimientos se determinan usando análisis de CG de hidrocarburos líquidos obtenidos
 25 por el proceso.

En la salida de la sección de hidrotratamiento, la alimentación se convierte totalmente, es decir, se logra totalmente HDO. Además, se logra una alta selectividad por las reacciones de hidrodesoxigenación, puesto que el producto de hidrocarburo está compuesto por 96,8 % en peso de hidrocarburos pares (C14-C24) y solo 3,2 % en peso de hidrocarburos impares (C15-C23), siendo formados los últimos siguiendo la vía de descarboxilación.

- 30 Los resultados del ensayo anterior demuestran que el proceso según la invención es capaz de operación estable de una manera muy económica sin carga excesiva de la planta. El proceso según la invención permite favorecer la vía de hidrogenación en vez de la vía de descarboxilación, que conduce a un rendimiento máximo en productos valiosos, mientras que evita reacciones secundarias no deseadas tales como la formación de CO y CO₂.

- Es particularmente sorprendente que este resultado se logre con una cantidad comparativamente baja de fracción específica que sirve de agente de dilución o controlador de la reacción. La relación de recirculación global que se alcanza es 0.54.

Al menos una parte del refinado que no se recircula se somete a la etapa de hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización de níquel-tungsteno sobre sílice-alúmina bien conocido a 340 °C, 0.5 MPa, una

vvh establecida a 1 h⁻¹ y a un caudal de hidrógeno correspondiente a una relación del volumen de hidrógeno/hidrocarburos de 700 NI/l/h.

Después de la sección de hidroisomerización, el efluente resultante se puede separar en 3 fracciones dadas en la Tabla 3. Las principales características del corte de queroseno y el corte de diesel se dan en la Tabla 3.

5

Tabla 3

Caracterización de cortes de chorro y de diésel

Da (% en peso de la alimentación fresca)	
Nafta (150 °C- corte)	15,6
Queroseno (150 - 250 °C)	60,0
Diésel (250 °C+)	10,0
Refinado total	85,6
Características del corte de diésel (250 °C+)	
Cetano (ASTM D613)	75
Punto de obstrucción filtro frío (°C)	-15
Azufre (ppm en peso)	1
Densidad 15 °C (kg/m ³)	790
Aromáticos (% en peso)	< 0,2
Características del corte de queroseno (150-250 °C)	
Densidad (kg/m ³)	770
Punto de congelación (°C)	-50
Punto de humo (°C)	30
Viscosidad a -20 °C (mm ² /s)	6

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la hidrogenación continua de materiales de partida que contienen triglicéridos como aceites vegetales para producir fracción de diésel y/o queroseno en un sistema de reactor de lecho fijo que tiene varios lechos de catalizador que comprenden catalizador de hidrogenación, lechos que están dispuestos en serie, en el que la alimentación de material de partida, el gas que contiene hidrógeno y el agente de dilución se pasan juntos a través de los lechos de catalizador del sistema de reactor en condiciones de hidrogenación, en el que
 - a) la corriente de alimentación de material de partida se divide en varias corrientes parciales F1 a Fn diferentes idénticas al número de lechos de catalizador n en el sistema de reactor a una temperatura inferior a 80 °C, la corriente de gas que contiene hidrógeno también se divide en el mismo número de corrientes parciales H1 a Hn diferentes a una temperatura inferior a 110 °C, entonces la corriente parcial de alimentación de material de partida F1 y la corriente parcial de gas que contiene hidrógeno H1 se pasan al primer lecho de catalizador, y antes de que la primera corriente mixta parcial F1+H1 entre en el primer lecho de catalizador, se mezcla con agente de dilución añadido que es una fracción específica del producto de hidrogenación obtenido por el presente proceso que abandona el último lecho, la corriente parcial de alimentación de material de partida F2 y la corriente parcial de gas que contiene hidrógeno H2 se pasan al segundo lecho de catalizado, etc., si n es mayor que 2, siendo cada corriente parcial de alimentación de material de partida que sigue en la dirección aguas abajo mucho mayor que la precedente, que la relación de peso de agente de dilución con respecto a alimentación de material de partida es esencialmente la misma en la entrada de todos los lechos de catalizador y no supera 4:1, comprendiendo dicho agente de dilución el producto de hidrogenación formado en cada lecho de catalizador, así como la fracción específica recirculada a la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador y se denomina agente de dilución añadido,
 - b) la temperatura en la entrada del reactor en el primer lecho de catalizador después de la fase de arranque se ajusta añadiendo agente de dilución llamado agente de dilución añadido, que se recupera de la mezcla de productos de la salida del reactor por separación en una o dos etapas sin reducción de presión controlada,
 - c) el agente de dilución añadido solo se añade a las corrientes de alimentación de material de partida F1 y el gas que contiene hidrógeno H1 que entra en la entrada del reactor y que pasa a través del primer lecho de catalizador, y
 - d) se usa hidrógeno en exceso del consumo teórico de hidrógeno,
 en el que la hidrogenación tiene lugar a presiones parciales del hidrógeno en el intervalo de 1 a 8 MPa, a temperaturas de 145 a 280 °C y con LHSV de alimentación de material de partida en cada lecho desde 0,1 hasta 5 m³/m³ de catalizador/h
- caracterizado porque en al menos el primer lecho de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo se usa un catalizador de hidrogenación a granel o soportado comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, estando dichos elementos en la forma de sulfuro, y siendo la relación atómica del metal o metales del grupo VIII con respecto al metal o metales del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095.
2. Proceso según la reivindicación precedente, en el que el exceso de hidrógeno es al menos 50 %, preferentemente 75 a 400 % e incluso más preferido 100 a 300 %.
3. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que la relación de peso de agente de dilución añadido con respecto a alimentación total de material de partida es inferior a 1, preferentemente inferior a 0,5.
4. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura en la entrada de los lechos de catalizadores no es superior a 250 °C.
5. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que el sistema de reactor comprende más de 3, preferentemente más de 4 y en particular más de 5, pero menos de 20, preferentemente menos de 15 y en particular menos de 10 lechos de catalizador.
6. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que la relación atómica de dicho catalizador de hidrogenación del metal o metales del grupo VIII con respecto al metal o metales del grupo VIB está en el intervalo 0,01 a 0,03.
7. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que la fase activa de dicho catalizador de hidrogenación está constituida por un elemento del grupo VIB, siendo dicho elemento del grupo VIB molibdeno, y un elemento del grupo VIII, siendo dicho elemento del grupo VIII níquel.
8. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho catalizador de hidrogenación contiene una cantidad de fósforo que es estrictamente superior a 1 % e inferior a 8 % en peso de óxido P2O5 con respecto a la masa total de catalizador.

9. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador de hidrogenación se usa solo en el primer lecho de catalizador y otro catalizador de hidrogenación que comprende al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, y al menos un soporte de óxido refractario seleccionado de alúmina y sílice-alúmina, siendo seleccionado dicho elemento del grupo VIB de molibdeno y tungsteno; y dicho elemento del grupo VIII se selecciona de níquel y cobalto; estando dichos elementos en la forma de sulfuro, se usa en los lechos de catalizador que siguen al primer, presentado dicho catalizador de hidrogenación una relación atómica del metal o metales del grupo VIII con respecto al metal o metales del grupo VIB entre 0,1 y 1.
- 5 10. Proceso según la reivindicación 1 a 8, en el que el catalizador de hidrogenación se usa en cada lecho de catalizador del sistema de reactor de lecho fijo.
- 10 11. Proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que la relación de peso de agente de dilución añadido con respecto a la alimentación de material de partida en la entrada del reactor es 4:1 o menos y cada corriente parcial de alimentación de material de partida fresca, así como cada corriente parcial de gas que contiene hidrógeno, es un factor de 1,25 o más mayor que la corriente parcial previa.

Figura 1

