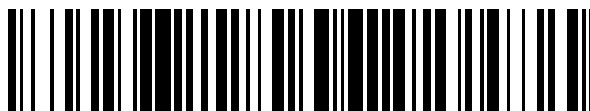


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 795**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/60 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

C10L 1/04 (2006.01)

C10L 1/06 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011** **E 11290528 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019** **EP 2468838**

54 Título: **Producción de combustibles parafínicos a partir de materiales renovables por un procedimiento de hidrotratamiento en continuo**

30 Prioridad:

22.12.2010 FR 1005027

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

11.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DUPASSIEUX, NATHALIE y
CHAPUS, THIERRY

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 747 795 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 combustibles parafínicos a partir de materiales renovables por un procedimiento de hidrotratamiento en continuo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos parafínicos utilizables como combustibles a partir de materiales renovables tales como aceites y grasas de origen vegetal o animal.

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

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

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

Por lo tanto, es necesario transformar estas cargas para obtener bases de combustible (incluyendo diésel y queroseno) de buena calidad que respondan en concreto a especificaciones directamente o después de su mezcla con otros cortes resultantes del petróleo crudo. El diésel debe cumplir con la norma EN590 y el queroseno debe atenerse a los requisitos descritos en "International Air Transport Association matériel (IA-TA) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications" como la norma ASTM D1655.
30

Un posible enfoque es la transformación catalítica de triglicéridos en combustible parafínico desoxigenado en presencia de hidrógeno (hidrotratamiento).
35

Durante el hidrotratamiento, las reacciones experimentadas por la carga que contiene los triglicéridos son las siguientes:

- 40 • la reacción de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos de los triglicéridos y ésteres;
- las reacciones de desoxigenación según dos rutas de reacción:
 - 45 ○ hidrodeshidrogenación (HDO) que conduce a la formación de agua por consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos con número de carbono (C_n) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales,
 - descarboxilación/descarbonilación que conduce a la formación de óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO₂) y a la formación de hidrocarburos con un carbono menos (C_{n-1}) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales,
- 50 • las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN), por la cual se designa las reacciones que permiten eliminar el nitrógeno de la carga con la producción de NH₃.

La hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas (dobles enlaces carbono-carbono) es altamente exotérmica y el aumento de temperatura causado por la liberación de calor puede conducir a niveles de temperatura en los que la parte de las reacciones de descarboxilación se vuelve significativa. Las reacciones de hidrodeshidrogenación, incluyendo las reacciones de descarboxilación, también son reacciones exotérmicas. La hidrodeshidrogenación se ve favorecida a temperaturas más bajas con respecto a la descarboxilación/descarbonilación. Las reacciones de hidrodeshidrogenación son más difíciles y requieren temperaturas superiores a la hidrogenación e hidrodeshidrogenación. La hidrodeshidrogenación es generalmente necesaria, ya que los compuestos de nitrógeno son generalmente inhibidores de catalizadores de hidroisomerización que se usan opcionalmente después del hidrotratamiento. La hidroisomerización permite mejorar las propiedades en frío de las bases de combustible después del hidrotratamiento, en concreto cuando se trata de la producción de queroseno.
55

65 Estado de la técnica

Por consiguiente, es necesario un control estricto de la temperatura en la sección de hidrot ratamiento, una temperatura demasiado elevada presenta la desventaja de promover reacciones secundarias indeseables como polimerización, craqueo, deposición de coque y desactivación del catalizador.

Así, el documento EP 1 741 768 que describe un procedimiento de hidrot ratamiento de aceite vegetal que contiene más de un 5 % en peso de ácidos grasos libres, lo que crea reacciones indeseables. Con el fin de paliar este problema, se propone someter este tipo de materias primas a un hidrot ratamiento catalítico a una temperatura entre 200 y 400 °C en presencia de un agente diluyente, estando la relación de un agente diluyente con la carga reciente en el intervalo de 5 a 30 en peso. El agente diluyente es preferentemente un producto reciclado resultante del procedimiento.

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

- La cantidad de reciclaje para proporcionar la cantidad necesaria de agente diluyente es muy elevada. Esto presenta una alta carga hidráulica aguas abajo del reactor y requiere una transformación considerable de las unidades existentes para adaptar las dimensiones necesarias del reactor.
- El consumo de hidrógeno se reduce al promover la desoxigenación mediante reacciones de descarboxilación (formación de CO y CO₂) gracias a una selección adecuada del catalizador de hidrot ratamiento. Sin embargo, la desoxigenación de los triglicéridos por descarboxilación da lugar a una pérdida significativa de rendimiento de parafinas, a una pérdida de actividad del catalizador debido al efecto inhibitor del CO y a un aumento de la corrosión debido a la presencia de CO₂.

El documento US 2009/0318737 describe un procedimiento para producir combustibles (diésel) derivados de materias primas renovables tales como aceites y grasas de origen vegetal y animal. El procedimiento consiste en tratar una primera parte de una materia prima renovable por hidrogenación y por desoxigenación en una primera zona de reacción y una segunda parte de una materia prima renovable por hidrogenación y por desoxigenación en una segunda zona de reacción. Una parte del producto de hidrocarburo se recicla en la primera zona de reacción para aumentar la solubilidad en hidrógeno de la mezcla de reacción mediante el uso de una relación de reciclaje a la primera parte de materias primas renovables comprendida entre 2 y 8 en volumen (relación másica entre 1,7 y 6,9). El hecho de maximizar la cantidad de hidrógeno en la fase líquida permite reducir la tasa de desactivación del catalizador, lo que permite reducir la presión, promover las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y reducir las reacciones de hidrodeseoxigenación, y por lo tanto reducir el consumo de hidrógeno. No se proporciona información alguna en cuanto a la cantidad de nitrógeno en las materias primas y los efluentes parafínicos.

La solicitud EP 2 226 375 propone un procedimiento de hidrogenación en continuo de una carga resultante de fuentes renovables que contienen triglicéridos en un sistema de reactor de lecho fijo con una pluralidad de lechos catalíticos dispuestos en serie y que comprenden un catalizador de hidrogenación que utiliza menos reciclaje y, por consiguiente, requiere una transformación limitada de las unidades existentes. La carga se introduce mediante una inyección escalonada para que los diferentes lechos catalíticos reciban cada vez más carga en el sentido del flujo. El líquido reciclado se añade solo a la primera zona catalítica. Esta limitación de la cantidad de producto reciclado en el reactor permite limitar el caudal total en el reactor, y luego la carga hidráulica aguas abajo del reactor. El intervalo preferido de reciclaje total de la carga reciente es inferior a 1, y preferentemente inferior a 0,5 en peso. La relación de diluyente con respecto a la carga reciente que entra en cada lecho catalítico es inferior o igual a 4 en peso. La temperatura de entrada es idéntica para cada lecho.

La solicitud EP 2 226 375 favorece la ruta de hidrodeseoxigenación mediante la eliminación de oxígeno y la formación de agua, en lugar de la eliminación de oxígeno mediante reacciones de descarboxilación. Con el fin de gestionar el problema de los compuestos nitrogenados para proteger los catalizadores de la hidroisomerización, el documento EP 2 226 375 recomienda la posibilidad de que un segundo reactor lleve a cabo la hidrodeseoxigenación después del reactor de hidrot ratamiento. Este reactor funciona a temperaturas más elevadas que las del hidrot ratamiento, no siendo las temperaturas del hidrot ratamiento lo suficientemente elevadas como para llevar a cabo la hidrodeseoxigenación.

El solicitante ha observado que el contenido de nitrógeno en la materia prima renovable puede variar considerablemente en función del origen del material. En particular, el contenido de nitrógeno es generalmente más elevado en grasas animales que en aceites vegetales. Además, el ajuste de temperatura en las diferentes zonas catalíticas del reactor de hidrot ratamiento a niveles tan bajos como sea posible, con el fin de promover las reacciones de hidrodeseoxigenación que conducen a la formación de agua, puede generar dificultades para alcanzar niveles bajos de contenido de nitrógeno en el combustible parafínico producido después del hidrot ratamiento. Por lo tanto, es bien sabido que las reacciones de hidrodeseoxigenación (HDN) son más difíciles de realizar que las reacciones de hidrodeseulfuración (HDS) o las reacciones de hidrodeseoxigenación (HDO) y, por consiguiente, requieren temperaturas más elevadas para alcanzar el mismo nivel. Un contenido demasiado elevado de compuestos de nitrógeno en el combustible parafínico producido por el procedimiento de hidrot ratamiento provoca un rendimiento inferior en la hidroisomerización opcional aguas abajo. La hidroisomerización (HIS) puede ser

5 ventajosa para producir diésel con propiedades de flujo en frío mejorado y/o para producir queroseno que cumpla con las especificaciones del punto de desaparición de cristales (*freezing point* según el término anglosajón). Para compensar este efecto, sería necesario aumentar la severidad de la sección HIS, lo que conllevaría a un menor rendimiento de productos valiosos como el combustible diésel y el queroseno, y a un ciclo reducido, y por consiguiente, a un aumento de los costes operativos.

Objeto de la invención

10 El objetivo de la presente invención es entonces proponer un procedimiento de hidrotratamiento de cargas renovables que permita favorecer principalmente las reacciones de hidrodeshidrogenación por la formación de agua, mientras que al mismo tiempo lleva a cabo de manera eficaz la hidrodeshidrogenación necesaria para preservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización opcional.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento definido en la reivindicación 1.

20 Un interés de la presente invención es poder llevar a cabo la hidrodeshidrogenación y la hidrodeshidrogenación en una misma zona catalítica sin tener que recurrir a un segundo reactor de hidrodeshidrogenación aguas abajo. De hecho, la introducción de la carga en proporciones crecientes, junto con un importante reciclaje en la primera zona, permite alcanzar, mediante un perfil creciente de temperaturas, una zona suficientemente caliente al final de la zona catalítica para permitir la hidrodeshidrogenación mientras se mantiene la temperatura suficientemente baja en la entrada de la zona catalítica para promover las reacciones de hidrodeshidrogenación.

25 Otro interés de la presente invención consiste en favorecer la ruta de hidrodeshidrogenación mediante la eliminación de oxígeno y la formación de agua, en lugar de la eliminación de oxígeno mediante reacciones de descarboxilación mediante el control de temperaturas adaptada a la hidrodeshidrogenación en la entrada de cada zona catalítica. Las ventajas proporcionadas por esta solución son un aumento en el rendimiento de hidrocarburos parafínicos y la reducción de la cantidad de CO/CO₂ formado, lo que permite limitar el efecto inhibitorio del CO sobre la actividad del catalizador de hidrotratamiento. El hecho de favorecer la ruta de hidrodeshidrogenación también permite reducir la corrosión debido a la presencia de CO₂ en el reactor.

30 Otro interés de la presente invención es la limitación de la cantidad de producto reciclado en el reactor, lo cual permite limitar el caudal total en el reactor y luego la carga hidráulica aguas abajo del reactor.

Descripción

35 El procedimiento según la presente invención consiste en convertir en hidrocarburos parafínicos, y más precisamente en destilados medios (querosenos y/o gasóleos), una amplia gama de cargas de origen renovable, principalmente compuestas por triglicéridos y ácidos grasos. Estas cargas se caracterizan generalmente por una masa molar elevada (superior a 800 g/mol con mayor frecuencia), y las cadenas de ácidos grasos que los componen tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 24, y una cantidad de insaturaciones por cadena comprendida generalmente entre 0 y 3, con valores superiores que se pueden alcanzar con ciertas cargas específicas. Entre las cargas que se pueden convertir mediante el procedimiento según la presente invención, cabe mencionar, no siendo esta lista exhaustiva: aceites vegetales tales como colza, Jatropha, soja, palma, girasol, oliva, copra, camelina, aceites de pescado o aceites de algas heterotróficas o autótrofas, o incluso grasas animales tales como sebo de res, o residuos procedentes de la industria del papel (tales como aceite de pino), o mezclas de estas diversas cargas.

45 Preferentemente, las cargas procedentes de fuentes renovables se eligen entre aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres.

50 Los diferentes flujos parciales de carga son de naturaleza idéntica o diferente. Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en su gran flexibilidad, según el origen de la carga. Las cargas que difieren significativamente entre sí, en particular por sus diferentes grados de insaturación de cadenas hidrocarbonadas, o sus diferentes contenidos de impurezas nitrogenadas, se pueden convertir por completo tanto en términos de eliminación de oxígeno como de eliminación de nitrógeno. Por ejemplo, es posible tratar una carga que está menos cargada con nitrógeno (preferentemente en la primera zona) con una carga que está más cargada con nitrógeno (preferentemente introducida en la siguiente zona).

55 Todas esas cargas contienen contenidos de oxígeno elevados, así como, contenidos muy variables dependiendo del origen de las cargas, compuestos de azufre, pero también compuestos de nitrógeno y metales como fósforo, calcio, magnesio y potasio o sodio. El contenido de metal puede ser de hasta 2500 ppm. Los contenidos de nitrógeno y azufre están generalmente comprendidos entre aproximadamente 1 ppm y 100 ppm en peso y preferentemente por debajo de 100 ppm, dependiendo de su naturaleza. Pueden alcanzar hasta 1 % de peso en cargas particulares.

60 La carga tratada puede ser cruda, o también puede haber sido sometida a un tratamiento de refinado o refinado previo, cuyo objeto es reducir el contenido de metal. Esta etapa de pretratamiento puede haberse llevado a cabo de

antemano o en una sección de pretratamiento colocada aguas arriba del reactor de hidrot ratamiento. Esta etapa opcional de pretratamiento puede consistir en un tratamiento térmico, asociado con un paso sobre sólidos tales como alúminas o sílice-alúminas, o un tratamiento con vapor de agua, o un tratamiento con ácido como por ejemplo ácido fosfórico, o un tratamiento por resina de intercambio iónico, o una combinación de varias de estas etapas de pretratamiento. En general, el pretratamiento puede incluir cualquier método (desgomado, desfosfatación ...)

A continuación, la invención se describirá con referencia a las figuras para facilitar la comprensión, las figuras no limitan el carácter general de la invención.

Hidrot ratamiento

La carga bruta, también llamada carga reciente, se inyecta en la línea (1) representada en la figura 1. Esta carga se mezcla con un gas rico en hidrógeno (2), pero que también puede contener otros compuestos de hidrocarburos inertes, es decir, que no reaccionan como tales sobre los componentes de la carga. El hidrógeno puede proceder ventajosamente de un aporte de hidrógeno y/o del reciclaje del gas rico en hidrógeno procedente de la etapa de separación después de la etapa de hidrot ratamiento. En la práctica, el hidrógeno de aporte puede proceder del reformado con vapor o del reformado catalítico, y su pureza de hidrógeno suele estar comprendida entre 75 y 95 % en volumen, generalmente siendo los otros gases presentes metano, etano, propano y butano. El gas rico en hidrógeno resultante de la etapa de separación después de la etapa de hidrot ratamiento o de la etapa de fraccionamiento después de la etapa de hidroisomerización opcional se somete preferentemente a uno o más tratamientos de purificación intermedia antes de reciclarse en el procedimiento de hidrot ratamiento y/o hidroisomerización.

Según una característica de la invención, el hidrógeno utilizado excede con respecto al consumo teórico, el exceso de hidrógeno representa al menos un 50 % de este consumo teórico, preferentemente entre 75 y 400 %, y aún más preferido entre 100 % y 300 %, 150 % es un valor típico. La cantidad de hidrógeno involucrada es controlada por la presión parcial de hidrógeno.

Para una comprensión más fácil de la presente invención, se introducen las siguientes definiciones. Se refieren a la figura 2. El reactor comprende n zonas catalíticas. Todos los flujos se expresan en caudal másico.

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

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

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

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

Fn: flujo parcial de la carga introducido en la última zona catalítica Zn

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

El reciclaje total (RT) se define como la relación másica entre el flujo de reciclaje enviado a la primera zona catalítica Z1 (R) y el flujo total de la carga renovable (F):

$$RT = R/F$$

El reciclaje local (RF1) se define como la relación másica entre el flujo del reciclaje enviado a la primera zona catalítica Z1 (R) y el flujo parcial de la carga introducida en la primera zona catalítica 1 (F1):

$$RF1 = R/F1$$

Excepto durante la fase de inicio del procedimiento, el agente diluyente que se recicla en la zona catalítica Z1, por lo tanto aguas arriba del primer lecho catalítico, está constituido por una parte del producto de hidrocarburo líquido que sale de la sección de hidrot ratamiento. Este agente diluyente reciclado en la entrada de la primera zona catalítica, también se denomina reciclaje líquido o reciclaje en el resto de esta descripción, y su caudal se indica como R en las definiciones que anteceden. Dado que la sección de hidrot ratamiento del procedimiento está diseñada para convertir completamente las cargas tratadas, el reciclaje líquido producido es un flujo de hidrocarburo exento de oxígeno, lo que significa que su contenido de oxígeno es inferior al límite de detección analítica, y es esencialmente compuesto por parafinas. En consecuencia, este reciclaje líquido es inerte con respecto a las reacciones de hidrot ratamiento y, por lo tanto, desempeña plenamente su papel de diluyente de la carga, lo que hace posible limitar el aumento de temperatura en la primera zona catalítica, debido a la exotermia de las reacciones que se producen. Sin embargo, el objetivo es, para una capacidad dada, es decir, para un caudal másico dado de carga tratada, denotado F, limitar la cantidad de reciclaje líquido inyectado en la primera zona, denotado R, para limitar el caudal total del flujo que alimenta esta zona catalítica. Esto hace posible el uso de reactores de hidrot ratamiento de dimensiones comparables a las de los reactores de hidrot ratamiento de cortes petrolíferos como los gasóleos (y, por lo tanto, limitar los costos), limitar las pérdidas de cargas y evitar fenómenos de obstrucción del reactor. En la práctica, según una característica preferida de la invención, la relación másica entre el flujo de reciclaje enviado a la primera zona

catalítica Z1 (denotado R) y el flujo total de la carga renovable tratado (denotado F), también llamada reciclaje total (RT) es preferentemente inferior a 1,0, e incluso más preferentemente inferior a 0,5, expresándose dichos flujos en caudal másico.

5 Se ha descubierto que resultaría ventajoso inyectar la carga en las diversas zonas catalíticas (caudal másico F1 inyectado en la zona Z1, F2 en la zona Z2, etc.) haciendo que las proporciones crecientes de la carga se inyecten en las zonas catalíticas sucesivas. Esto se traduce por la siguiente relación: $F1/F$ inferior o igual a $F2/F$, en sí mismo inferior o igual a $F3/F$, etc., y más generalmente $F(n-1)/F$ inferior o igual a Fn/F , para el caso general en el que n es el número de zonas catalíticas involucradas.

10 La ventaja concedida por dicha distribución de la carga en las diferentes zonas catalíticas sucesivas radica en el hecho de que las temperaturas de salida de las diferentes zonas siguen un perfil ascendente, lo que permite alcanzar temperaturas suficientes para reducir lo más posible los contenidos residuales de nitrógeno en el producto que sale de las diferentes zonas, a fin de preservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización aguas abajo.

15 En particular, el solicitante ha descubierto que resultaría ventajoso inyectar un flujo parcial de carga F1 en la primera zona catalítica de modo que la relación másica entre el flujo del reciclado líquido (R) inyectado en la entrada de la primera zona catalítica Z1, y el flujo parcial de carga inyectada en la entrada de la zona 1 (F1), es superior o igual a 10.0, expresándose dichos flujos en caudal másico. Esta relación también se denomina reciclaje local. El uso de una disposición de los flujos de carga y reciclaje líquidos permite:

- por una parte, obtener una temperatura homogénea en toda la sección del reactor a la salida de la zona Z1.
- por otra parte, alcanzar a la salida de la zona Z1 una temperatura suficiente, que permita dar inicio a las reacciones de hidrodeshidrogenación y así reducir los contenidos residuales de nitrógeno en el hidrocarburo líquido producido a la salida de la zona Z1.
- alcanzar temperaturas superiores a la salida de las zonas catalíticas tras la zona Z1 (zonas Z2 a Zn), y suficientes para aumentar las tasas de eliminación de nitrógeno.

20 De hecho, la introducción de la carga en proporciones crecientes, junto con un importante reciclaje local en la primera zona, permite alcanzar mediante un perfil de temperatura en aumento, una zona suficientemente caliente al final de la zona catalítica para permitir la hidrodeshidrogenación mientras mantiene la temperatura suficientemente baja en la entrada de la zona catalítica para favorecer las reacciones de hidrodeshidrogenación. La relación del reciclaje local superior o igual a 10 significa que se inyecta relativamente poca carga en la primera zona, lo que permite inyectar el resto de la carga en proporciones más significativas y crecientes en las zonas catalíticas sucesivas. El aumento en la cantidad de carga inyectada en las zonas sucesivas permite obtener un perfil ascendente en las temperaturas de entrada y salida de las diferentes zonas.

Por ende, los flujos que entran en la segunda zona catalítica son:

- la carga bruta inyectada en la entrada de la zona Z2 (F2), de modo que la relación másica $F2/F$ es superior a la relación másica $F1/F$,
- el reciclaje líquido inyectado en la entrada de la zona Z1, compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos y que ha pasado a través de la zona Z1,
- el efluente formado por la conversión de la carga en la zona Z1, correspondiente al caudal F1. Los hidrocarburos líquidos presentes en este efluente están exentos de oxígeno y casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos.

50 Durante la fase de inicio, se puede inyectar un amplio intervalo de hidrocarburos, como por ejemplo un corte de gasóleo ligero, hasta que haya una cantidad suficiente de producto parafínico disponible para reciclarse en la entrada de la zona Z1. La carga es alimentada por la línea (1), como se muestra en la figura 1, mientras que el gas rico en hidrógeno se realiza por la línea (2). La carga se distribuye en diferentes flujos F1, F2, ..., Fn que alimentan las diversas zonas catalíticas sucesivas. El gas rico en hidrógeno se distribuye en tantos flujos H1, H2, ..., Hn como sea posible. El flujo de carga F1 se mezcla con el flujo de gas (H1), el flujo de carga (F2) se mezcla con el flujo de gas (H2), y así sucesivamente hasta el orden n de zona catalítica.

55 La temperatura de los flujos de carga F1, F2, ..., Fn es inferior a 150 °C, preferentemente inferior a 100 °C e incluso preferentemente inferior a 80 °C. Debe ser suficiente para permitir una disminución suficiente de la viscosidad y, por lo tanto, una transferencia adecuada de los tanques de almacenamiento a la sección de reacción del hidrot ratamiento. No es útil ni deseable elevar la temperatura de la carga a valores superiores en ausencia de hidrógeno, para evitar cualquier degradación de las cargas como resultado de la polimerización y, por lo tanto, como resultado de la coquización, por ejemplo.

60 De manera similar, la temperatura del gas rico en hidrógeno, que se mezcla con la carga, es lo más baja posible compatible con el funcionamiento del procedimiento, ya que es ventajoso que el procedimiento mezcle la carga con hidrógeno a baja temperatura, para reducir la temperatura mediante el efecto de enfriamiento aplicado a los

productos de hidrocarburos que salen de las diferentes zonas catalíticas. En la práctica, a medida que se produce un aumento de la temperatura durante la compresión del gas rico en hidrógeno, el hidrógeno a menudo se enfría después de la compresión. Muy a menudo, la temperatura del gas rico en hidrógeno está comprendida entre 40 y 100 °C, por ejemplo 50 °C.

5 La temperatura del flujo inyectado en la entrada de la zona catalítica Z1 (carga + reciclaje líquido constituido por una parte del producto líquido que sale de la etapa de separación b) debe ajustarse cuidadosamente.

10 La temperatura a la entrada de la zona catalítica Z1 debe ser como mínimo de 180 °C, preferentemente 200 °C, para permitir el comienzo del conjunto de las reacciones: reacciones de eliminación de oxígeno según el mecanismo que conduce a la formación de agua, o según el mecanismo de descarboxilación/descarbonilación que conduce a la formación de CO₂ y CO, pero también reacciones de hidrogenación en al menos una parte de esta zona catalítica. Esta temperatura de entrada se puede ajustar según la naturaleza de la carga. Ventajosamente, la temperatura a la salida de la zona Z1 es superior a 250 °C. El volumen de catalizador empleado en esta zona catalítica está adaptado para que la conversión, es decir, la tasa de eliminación de oxígeno, se complete a la salida de esta zona Z1.

20 En la salida de la zona catalítica Z1, se añade el segundo flujo de carga F2, que representa una mayor proporción de carga que la inyectada en la entrada de la zona Z1. Esta carga inyectada en la entrada de la zona Z2, puede ser estrictamente idéntica a la inyectada en la entrada de la zona Z1, pero también puede ser una carga de origen renovable pero de diferente naturaleza. Este flujo de carga se agrega al flujo de gas rico en hidrógeno (H₂), inyectándose todo en la zona de reacción, en la que se mezcla con el efluente procedente de la zona Z1. Esto permite una disminución de la temperatura del producto formado al final de la zona Z1 y, por lo tanto, la temperatura de entrada de la zona Z2 es generalmente superior a la de la entrada de zona Z1. Las mismas familias de reacciones ocurren en la zona Z2 y en la zona Z1, con una cinética ligeramente más rápida en la zona Z2 debido a una temperatura media superior.

25 El mismo principio tiene lugar en las sucesivas zonas catalíticas, el flujo de carga se agrega al producto totalmente convertido formado en las zonas catalíticas anteriores.

30 A medida que la carga se transforma en hidrocarburos parafínicos en una zona catalítica, la temperatura aumenta en la zona, siendo las reacciones de hidrogenación y desoxigenación reacciones fuertemente exotérmicas. Por lo tanto, la temperatura es suficientemente elevada a la salida de una zona catalítica para poder llevar a cabo la reacción de hidrogenación. La temperatura a la salida de al menos una zona catalítica es preferentemente superior a 300 °C, preferentemente superior a 320 °C.

35 Las relaciones entre los caudales de hidrógeno añadidos a cada uno de estos flujos (F1), ... (Fn) y caudales máxicos de carga (F1), ... (Fn), son del mismo orden de magnitud para el conjunto de las zonas catalíticas, la relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga está comprendida entre 300 y 1500 Nm³/m³, preferentemente entre 600 y 900 Nm³/m³.

Opcionalmente, es posible inyectar entre las zonas catalíticas, un flujo líquido complementario si se siente la necesidad de diluir aún más la carga.

45 Según una variante preferida, las válvulas de regulación de los flujos parciales de carga e hidrógeno pueden controlarse mediante los valores de temperatura en la entrada y salida de las zonas catalíticas para ajustar los flujos parciales de carga e hidrógeno, así como que el flujo del reciclaje líquido durante el funcionamiento. De esta manera se mantiene la temperatura deseada en la entrada de las zonas catalíticas y en las zonas catalíticas. Esto es ilustrado por las líneas discontinuas en la figura 1. Del mismo modo, el control de temperatura se puede lograr variando la temperatura de la carga y/o hidrógeno inyectados y/o reciclaje (a través del intercambiador (14)) en el sistema del reactor (véase más arriba).

50 El reactor de hidrotreatmento del procedimiento según la invención puede contener un número variable de zonas catalíticas. Habitualmente comprende entre 3 y 10 zonas catalíticas, preferentemente entre 3 y 6 zonas catalíticas. Por zona catalítica se entiende un lecho catalítico. Cada zona catalítica puede comprender una o más capas de catalizador, que pueden ser idénticas o diferentes, opcionalmente complementadas con capas inertes. Las zonas catalíticas pueden contener catalizadores idénticos o diferentes.

55 El tipo de catalizadores utilizados en la sección de hidrotreatmento de este procedimiento es bien conocido en la técnica anterior.

60 En el caso de catalizadores activos en forma de sulfuro, y las cargas brutas tratadas generalmente con contenidos de azufre limitados (generalmente menos de 100 ppm en peso, y más a menudo menos de 50 ppm en peso), es apropiado agregar al conjunto de los flujos de carga, un compuesto de azufre como dimetildisulfuro (DMDS), que bajo las condiciones de temperatura de la sección de hidrotreatmento, se descompondrá en H₂S y metano. Este dispositivo permite retener en su forma de sulfuro los catalizadores de hidrotreatmento utilizados en el presente

procedimiento, y así mantener una actividad catalítica suficiente durante todo el ciclo. Los contenidos de DMDS inyectados recomendados son comprendidos entre 10 y 50 ppm en peso equivalente de azufre en relación con la carga. En la práctica, una adición de DMDS correspondiente a 50 ppm en peso equivalente de azufre con respecto a la carga es suficiente para mantener la actividad catalítica durante todo el ciclo.

5 Los catalizadores utilizados en la sección de hidrotratamiento del procedimiento según la invención pueden ser una combinación de los catalizadores descritos a continuación.

10 El catalizador de hidrotratamiento es un catalizador sulfurado que comprende uno o más elementos de los grupos 6, 8, 9 y 10 de la tabla periódica, preferentemente níquel, molibdeno, tungsteno y/o cobalto.

15 El catalizador de lecho fijo es ventajosamente un catalizador de hidrotratamiento que comprende una función hidrodeshidrogenante que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB, tomado solo o en mezcla, y un soporte seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte también puede contener ventajosamente otros compuestos y, por ejemplo, óxidos seleccionados entre el grupo formado por óxido de boro, zirconio, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. El soporte preferido es un soporte de alúmina y muy preferentemente alúmina η , δ o γ .

20 Dicho catalizador es ventajosamente un catalizador que comprende metales del grupo VIII preferentemente seleccionados entre níquel y cobalto, tomados solo o como una mezcla, preferentemente en combinación con al menos un metal del grupo VIB, preferentemente seleccionado entre molibdeno y tungsteno, tomado solo o mezclado. Preferentemente, se utiliza un catalizador de tipo NiMo.

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

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

35 La relación ponderal expresada como óxido de metal entre metal (o metales) del grupo VIB a metal (o metales) del grupo VIII está ventajosamente comprendida entre 20 y 1 y preferentemente entre 10 y 2.

40 Dicho catalizador utilizado en la etapa de hidrotratamiento del procedimiento según la invención debe caracterizarse ventajosamente por un alto poder hidrogenante para orientar lo más posible la selectividad de la reacción hacia una hidrogenación que conserva el número de átomos de carbono de las cadenas grasas es decir, la ruta de hidrodeshidrogenación, para maximizar el rendimiento de los hidrocarburos que entran en el campo de destilación de gasóleos y/o queroseno. Es por eso que, preferentemente, se opera a una temperatura relativamente baja. Maximizar la función hidrogenante también permite limitar las reacciones de polimerización y/o condensación que conducen a la formación de coque que degradaría la estabilidad de los rendimientos catalíticos.

45 Dicho catalizador utilizado en la etapa de hidrotratamiento del procedimiento según la invención también puede contener ventajosamente un elemento dopante seleccionado entre fósforo y boro, tomados solos o como una mezcla. Dicho elemento dopante puede introducirse en la matriz o preferentemente depositarse sobre el soporte. También es posible depositar silicio sobre el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor.

50 El contenido en peso de óxido de dicho elemento dopante es ventajosamente inferior al 20 % y preferentemente inferior al 10 % y es ventajosamente de al menos 0,001 % con respecto a la masa total del catalizador.

55 Según una variante preferida, los catalizadores se utilizarán como se describe en la solicitud FR 2 943 071 que describe catalizadores que tienen una alta selectividad para reacciones de hidrodeshidrogenación. Esta solicitud describe catalizadores másicos o soportados que comprenden una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, siendo dicho elemento del grupo VIB seleccionado entre molibdeno y tungsteno y preferentemente dicho elemento del grupo VIB es molibdeno y dicho elemento del grupo VIII se selecciona entre níquel y cobalto y preferentemente dicho elemento del grupo VIII es níquel, estando dichos elementos en forma de sulfuro y la relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII a metal (o metales) del grupo VIB, siendo estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, preferentemente entre 0,01 y 0,05 y más preferentemente entre 0,01 y 0,03.

60 En el caso en el que dicho catalizador esté en forma soportada, el contenido de óxido del elemento del grupo VIB está ventajosamente comprendido entre 1 % y 30 % en peso con respecto a la masa total del catalizador, y el contenido de óxido elemental del grupo VIII es de manera ventajosa estrictamente superior a 0 % e inferior a 1,5 % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

En el caso de que dicho catalizador esté en forma másica, los contenidos de óxido de los elementos de los grupos VIB y VIII están definidos por las relaciones atómicas del metal (o metales) del grupo VIII a metal (o metales) del grupo VIB definidos según la invención. Para una relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII a metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, el contenido del elemento del grupo VIB es ventajosamente superior a 95,3 % y estrictamente inferior a 100 % en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido del elemento del grupo VIII es de manera ventajosa estrictamente superior a 0 e inferior a 4,7 % en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIII.

Los soportes utilizados en la solicitud FR 2 943 071 son idénticos a los descritos anteriormente, preferentemente está constituido únicamente de alúmina.

El catalizador también puede contener ventajosamente al menos un elemento dopante para lograr un nivel de conversión elevado mientras se mantiene una selectividad de reacción para la ruta de hidrodeshidrogenación. La fase activa en el caso en el que dicho catalizador esté en forma sólida y/o el soporte en el que dicho catalizador esté en forma soportada, por lo tanto, también puede contener ventajosamente al menos un elemento dopante seleccionado entre fósforo, flúor y boro y preferentemente, el elemento dopante es fósforo. Los expertos en la materia saben que estos elementos tienen efectos indirectos sobre la actividad catalítica: una mejor dispersión de la fase activa sulfurada y un aumento de la acidez del catalizador favorable a las reacciones de hidrotreamiento (Sol *et al*, Catalysis Today 86 (2003) 173).

El contenido del elemento dopante, preferentemente fósforo, es ventajosamente estrictamente superior a 1 % e inferior a 8 % en peso de óxido P₂O₅ con respecto a la masa total del catalizador y preferentemente superior a 1,5 % e inferior a 8 % y de forma muy preferida superior a 3 % e inferior a 8 % en peso.

Según otra variante preferida, los catalizadores se utilizarán como se describe en la solicitud FR 2 940 144 que describe catalizadores soportados o másicos que comprenden una fase activa constituida por un elemento de azufre del grupo VIB, siendo el elemento del grupo VIB molibdeno, dicho catalizador, en el caso de que sea un catalizador soportado, que presente un contenido de elemento del grupo VIB comprendido entre 17 y 35 % en peso de óxido de dicho elemento del grupo VIB en relación con la masa total del catalizador y que también comprenda un elemento dopante seleccionado entre fósforo, boro y silicio, depositado sobre dicho soporte. Estos catalizadores presentan una selectividad muy elevada para las reacciones de hidrodeshidrogenación y permite limitar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y así limitar las desventajas causadas por la formación de óxidos de carbono. Estos catalizadores se utilizarán preferentemente en al menos la primera zona catalítica.

En el caso de que este catalizador esté soportado, incluye ventajosamente un soporte como se ha descrito anteriormente, preferentemente está constituido únicamente de alúmina.

En el caso en el que dicho catalizador esté en forma soportada, el contenido del elemento del grupo VIB está ventajosamente entre 18 y 33 % en peso y muy preferentemente entre 20 y 32 % en peso de óxido del elemento del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador.

En el caso de que dicho catalizador esté en forma soportada, dicho catalizador también comprende al menos un elemento dopante seleccionado entre fósforo, flúor y boro y preferentemente el elemento dopante es fósforo, para alcanzar un nivel de conversión elevado mientras se mantiene una selectividad de reacción para la ruta de hidrodeshidrogenación. El contenido del elemento dopante, siendo dicho elemento dopante es preferentemente fósforo, es de manera ventajosa estrictamente superior a 0,5 % e inferior a 8 % en peso de óxido P₂O₅ con respecto a la masa total del catalizador y preferentemente superior a 1 % e inferior a 8 % y muy preferentemente superior a 3 % e inferior a 8 % en peso.

Este catalizador puede ser alternativamente másico, en este caso, dicho catalizador no contiene ningún soporte.

En el caso en que dicho catalizador esté en forma másica, el contenido del elemento del grupo VIB está ventajosamente comprendido entre 92 y 100 % en peso de óxido del elemento del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente superior a 92 % y estrictamente inferior a 99,5 % en peso, preferentemente comprendido entre 92 y 99 % en peso y muy preferentemente comprendido entre 92 y 97 % en peso. El catalizador según la invención, en el caso en que dicho catalizador esté en forma másica, también puede contener ventajosamente al menos un elemento dopante seleccionado entre fósforo, flúor y boro y preferentemente el elemento dopante es fósforo. El contenido del elemento dopante, siendo dicho elemento dopante preferentemente fósforo, es de manera ventajosa estrictamente superior a 0,5 % e inferior a 8 % en peso de óxido P₂O₅ con respecto a la masa total del catalizador y preferentemente superior a 1 % e inferior a 8 % y más preferentemente superior a 3 % e inferior a 8 % en peso.

No se apartaría del alcance de la presente invención usar en la etapa de hidrotreamiento del procedimiento según la invención, simultánea o sucesivamente, un único catalizador o varios catalizadores diferentes en las zonas catalíticas.

En el contexto de la invención, es posible mantener una conversión global de la carga procedente de una fuente renovable, es decir, una conversión por hidrogenación y descarboxilación/descarbonilación combinadas, ventajosamente superior o igual a 90 % y preferentemente una conversión global de la carga igual a 100 %, mientras se maximiza el rendimiento del producto de hidrogenación o conversión por hidrogenación que permanece, según la invención, superior o igual a 50 %.

En el caso en el que se utilicen los catalizadores que tienen una alta selectividad para HDO (como se ha descrito anteriormente), la conversión por hidrogenación es superior o igual a 90 %, preferentemente superior o igual a 95 % y, preferentemente superior o igual a 96 %. En este caso, la conversión por descarboxilación/descarbonilación o rendimiento del producto de descarboxilación/descarbonilación de la carga procedente de fuentes renovables está ventajosamente limitada como máximo a 10 %, y preferentemente limitada como máximo a 5 % y más preferentemente como máximo a 4 %.

La reacción de hidrogenación conduce a la formación de agua por el consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos con un número de carbonos igual al de las cadenas de ácidos grasos inicial. El efluente resultante de la hidrogenación incluye compuestos de hidrocarburos pares, tales como hidrocarburos C14 a C24, y son ampliamente mayoritarios con respecto a los compuestos de hidrocarburos impares, tales como C15 a C23, obtenido por las reacciones de descarbonilación/descarboxilación. La selectividad para la ruta de hidrogenación se evidencia midiendo el rendimiento total de hidrocarburos con un número de átomos de carbono par y el rendimiento total de hidrocarburos con un número de átomos de carbono impar en la fracción líquida recuperable en combustible. Los rendimientos de los hidrocarburos pares e impares que permiten el acceso a la selectividad de la reacción (HDO/descarbonilación/descarboxilación) se obtienen mediante análisis cromatográfico en fase gaseosa de los efluentes líquidos de la reacción recuperable en combustible. La técnica de medición por análisis cromatográfico en fase gaseosa es un método conocido por los expertos en la materia.

A menos que se indique lo contrario, el procedimiento según la invención se lleva a cabo en condiciones de hidrotreamiento generalmente conocidas en la técnica anterior (cf. por ejemplo, la patente EP 1 741 768). La presión total está generalmente comprendida entre 20 y 150 bar (2 MPa y 15 MPa), y preferentemente entre 50 y 100 bar (5 MPa y 10 MPa).

Como se ha indicado anteriormente, el hidrógeno se utiliza en exceso. En el procedimiento según la invención, la relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga bruta está comprendida entre 300 y 1500 Nm³/m³, preferentemente entre 600 y 900 Nm³/m³.

Una operación satisfactoria del procedimiento según la invención conduce al uso de un VVH global (definido como la relación entre el caudal volumétrico total de la carga bruta tratada y el volumen total de catalizador en la sección de hidrotreamiento) comprendido entre 0,1 y 5,0 h⁻¹, preferentemente entre 0,1 y 1,5 h⁻¹.

Las temperaturas utilizadas en las diversas zonas de la sección de hidrotreamiento deben controlarse cuidadosamente para evitar tanto como sea posible las reacciones indeseables como:

- las reacciones de polimerización de la carga, que conducen a la deposición de coque y, por lo tanto, a la desactivación del catalizador,
- las reacciones de descarboxilación/descarbonilación, que conducen a una pérdida de rendimiento de los destilados medios,

y al mismo tiempo para realizar la conversión total de la carga, tanto en la eliminación de compuestos oxigenados como de compuestos de nitrógeno. En general, el procedimiento según la invención funciona a una temperatura comprendida entre 200 y 400 °C. La introducción de la carga en proporciones crecientes, junto con un importante reciclaje en la primera zona catalítica, permite obtener un perfil de temperatura ascendente en la entrada de las zonas, pero también en la salida de las zonas.

La temperatura a la entrada de la zona Z1 debe ser superior a 180 °C, preferentemente superior a 200 °C. Las temperaturas a la entrada de las siguientes zonas catalíticas deben ser superiores a la de la entrada de la zona precedente, generalmente inferior a 300 °C y preferentemente inferior a 280 °C.

La temperatura a la salida de al menos una zona catalítica es preferentemente superior a 300 °C, preferentemente superior a 320 °C. Las temperaturas a la salida de cada una de las zonas catalíticas deben ser preferentemente inferiores a 400°C, y más preferentemente inferiores a 380 °C, para limitar la desactivación del catalizador por coquización.

El procedimiento según la invención utiliza reactores de lecho fijo con corriente de percolación conocidos por los expertos en la materia. Los reactivos (carga e hidrógeno) se introducen en el reactor en una corriente descendente en co-corriente de arriba hacia abajo del reactor. Tales reactores se describen, por ejemplo, en el documento 7 070 745.

Entre cada zona catalítica, es posible inyectar hidrógeno adicional, para aprovechar un efecto de enfriamiento brusco (*quench* según el término anglosajón) y alcanzar las temperaturas deseadas en la entrada de la siguiente zona catalítica. Por lo tanto, posiblemente se instalen cajas de enfriamiento entre cada zona catalítica, para asegurar una mejor homogeneidad de las temperaturas en toda la sección del reactor, y para el conjunto de las zonas catalíticas.

Del mismo modo, posiblemente se instalen distribuidores entre cada zona catalítica, a fin de garantizar una alimentación homogénea en la carga líquida, en toda la sección del reactor y para el conjunto de las zonas catalíticas.

Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en su gran flexibilidad, según el origen de la carga. Las cargas que difieren significativamente entre sí, en particular por sus diferentes grados de insaturación de las cadenas hidrocarbonadas, se pueden convertir totalmente, así como en lo que respecta a la eliminación de oxígeno (lo que da lugar a una eficiencia máxima de dilución de la carga bruta en la siguiente zona) con respecto a la eliminación de nitrógeno (que permite un funcionamiento mucho mejor de la etapa de hidroisomerización aguas abajo).

Opcionalmente, el procedimiento también puede convertir cargas procedentes de fuentes renovables en una mezcla con cortes petrolíferos como gasóleos, queroseno o incluso gasolina de procedimientos de refinado de petróleo. Preferentemente, los cortes petrolíferos son cargas de petróleo del tipo de destilados medios seleccionados entre el grupo formado por gasóleos y/o queroseno de destilación atmosférica directa y gasóleos y/o queroseno resultantes de procedimientos de conversión, o una cualquiera de sus mezclas.

Preferentemente, los cortes petrolíferos se seleccionan entre el grupo formado por gasóleos atmosféricos de destilación directa, gasóleos resultantes de procedimientos de conversión tales como, por ejemplo, los resultantes de la coquización, de una hidroconversión de lecho fijo (tales como los resultantes de los procedimientos HYVAHL® para el tratamiento de materiales pesados desarrollados por el solicitante) o procedimientos de hidrotratamiento de materiales pesados en lecho burbujeante (como los derivados de los procedimientos H-OIL®), o incluso aceites desasfaltados con disolventes (por ejemplo propano, butano o pentano) a partir de la desasfaltación de residuos al vacío de destilación directa, o de residuos resultantes de procedimientos de conversión de cargas pesadas como, por ejemplo, HYVAHL® y H-OIL®. Las cargas también se pueden formar ventajosamente mezclando estas diversas fracciones. También pueden contener ventajosamente cortes de gasóleo ligeros o queroseno con un perfil de destilación de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 370 °C. También pueden contener ventajosamente extractos aromáticos y parafinas obtenidos en el contexto de la fabricación de aceites lubricantes.

En el caso que nos ocupa, la cantidad de reciclaje líquido enviado a la primera zona catalítica de la sección de hidrotratamiento puede reducirse en gran medida o incluso suprimirse, ya que estos flujos de cargas petrolíferas conducen, durante su tratamiento con hidrógeno, a emisiones de calor más limitadas que cuando se tratan cargas de origen renovable con cantidades significativas de oxígeno.

Separación

El producto líquido formado en la última zona catalítica se retira de la línea (11), y luego se somete a al menos una etapa de separación que permite separar una fracción gaseosa que contiene hidrógeno, CO, CO₂, H₂S, agua y gases ligeros y una fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos.

Según una variante, la separación se puede llevar a cabo en una sola etapa mediante un separador de alta temperatura y alta presión (8) que funciona sin reducción de presión a una temperatura entre 145 °C y 280 °C.

Según otra variante, la etapa de separación comprende una separación en dos etapas sin reducción de presión, siendo la primera separación llevada a cabo entre 145 °C y 280 °C en un separador de alta temperatura (8), siendo la segunda llevada a cabo entre 25 °C y 100 °C en un separador de baja temperatura (9). En un modo de realización preferido, el condensado de la fracción obtenido a partir de la segunda etapa de separación se introduce en un recipiente de desgasificación (12).

Preferentemente, el efluente líquido resultante de la separación gas/líquido precedente experimenta una separación de al menos una parte y preferentemente la totalidad restante del agua formada, de al menos una base hidrocarbonada líquida, siendo el agua producida durante las reacciones de hidroxigenación.

El objetivo de esta etapa es separar el agua del efluente hidrocarbonado líquido. Se entiende por eliminación del agua, la eliminación del agua producida por las reacciones de hidroxigenación (HDO). La eliminación más o menos completa del agua es ventajosamente una función de la tolerancia al agua del catalizador de hidroisomerización utilizado en la siguiente etapa opcional del procedimiento según la invención. La eliminación del agua se puede llevar a cabo mediante cualquiera de los métodos y técnicas conocidos por los expertos en la materia, como, por ejemplo, mediante secado, paso a través de un desecante, evaporación instantánea, extracción

con disolvente, destilación y decantación o por combinación de al menos dos de estos métodos.

Opcionalmente, una etapa de purificación final de los diferentes contaminantes puede llevarse a cabo mediante métodos conocidos por los expertos en la materia, tales como, por ejemplo, mediante arrastre con vapor o nitrógeno o mediante coalescencia y/o masa de captación.

La parte del efluente líquido (10) que no se recicla para agregarse al flujo de carga inyectada en la zona Z1 como un reciclaje líquido (R), se envía directamente al depósito para su incorporación al depósito de gasóleo, o directamente en la sección de hidroisomerización (HIS) opcional, para producir bases de queroseno y/o de gasóleo. De hecho, el efluente líquido es suficientemente desnitrógeno para preservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización. No es necesario un reactor de hidrodeshidrogenación entre el hidrotratamiento y la hidroisomerización.

Hidroisomerización

Según un modo de realización preferido, al menos una parte de la fracción líquida (10) que contiene los hidrocarburos parafínicos obtenidos al final de la etapa de separación anterior se hidroisomeriza en presencia de un catalizador de hidroisomerización. Los catalizadores de hidroisomerización utilizados son ventajosamente del tipo bifuncional, es decir, poseen una función hidro/deshidrogenante y una función hidroisomerizante.

Dicho catalizador de hidroisomerización comprende ventajosamente al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como una función de hidrodeshidrogenante y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como una función de hidroisomerizante.

Dicho catalizador de hidroisomerización comprende ventajosamente al menos un metal noble del grupo VIII preferentemente seleccionado entre platino o paladio, activos en su forma reducida, o al menos un metal del grupo VIB, preferentemente seleccionado entre molibdeno o tungsteno, en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, preferentemente seleccionado entre níquel y cobalto, preferentemente utilizados en su forma sulfurada.

En el caso en el que el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido total de metal noble del catalizador de hidroisomerización está ventajosamente comprendido entre 0,01 y 5 % en peso con respecto al catalizador acabado, preferentemente entre 0,1 y 4 % en peso y muy preferentemente entre 0,2 y 2 % en peso.

Preferentemente, el catalizador de hidroisomerización comprende platino o paladio y lo más preferentemente el catalizador de hidroisomerización comprende platino. La función hidro/deshidrogenante metálica se puede introducir ventajosamente en dicho catalizador mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, tal como, por ejemplo, coamasado, impregnación en seco, impregnación por intercambio.

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

Según un modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un soporte mineral amorfo como una función hidroisomerizante, siendo dicho soporte mineral amorfo seleccionado entre alúminas dopadas con flúor y/o cloro, sílice-alúminas y alúminas síliceas y preferentemente las sílice-alúminas. Lo más preferentemente, el catalizador comprende NiW sobre sílice-alúmina.

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

Los tamices moleculares zeolíticos se definen en la clasificación "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 5ª edición revisada, 2001, Elsevier, al cual hace igualmente referencia la presente solicitud. Las zeolitas se clasifican según el tamaño de las aberturas de poros o canales.

Los tamices moleculares zeolíticos 10 MR monodimensionales presentan poros o canales cuya abertura se define por un anillo de 10 átomos de oxígeno (abertura de 10 MR). Los canales del tamiz molecular zeolítico que tienen una abertura de 10 MR son ventajosamente canales monodimensionales no interconectados que desembocan directamente sobre el exterior de dicha zeolita. Los tamices moleculares zeolíticos 10 MR monodimensionales presentes en dicho catalizador de hidroisomerización comprenden ventajosamente silicio y al menos un elemento T

seleccionado entre el grupo formado por aluminio, hierro, galio, fósforo y boro, preferentemente aluminio. Las relaciones Si/Al de las zeolitas antes descritas son ventajosamente las obtenidas en la síntesis, o bien obtenidas tras tratamientos de desaluminación posteriores a la síntesis bien conocidos por el experto en la materia, tales como, y a título no exhaustivo, los tratamientos hidrotérmicos seguidos o no de ataques ácidos, o también los ataques ácidos directos por soluciones de ácidos minerales u orgánicos. Están preferentemente, prácticamente en su totalidad, en forma ácida, es decir, que la relación atómica entre el catión de compensación monovalente (por ejemplo el sodio) y el elemento T insertado en la red cristalina del sólido es ventajosamente inferior a 0,1, preferentemente inferior a 0,05 y muy preferentemente inferior a 0,01. Así, las zeolitas que entran en la composición de dicho catalizador selectivo de hidroisomerización son ventajosamente calcinadas e intercambiadas mediante al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de amonio para obtener la forma de amonio de las zeolitas, que, una vez calcinada, da lugar a la forma ácida de dichas zeolitas.

Dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional de dicho catalizador de hidroisomerización es ventajosamente seleccionado entre los tamices moleculares zeolíticos de tipo estructural TON, tales como NU-10, FER, tal como ferrierita, EUO, seleccionados entre EU-1 y ZSM-50, tomados solos o en mezcla, o los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, tomados solos o en mezcla. Preferentemente, dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional es seleccionado entre los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 y COK-7, tomados solos o en mezcla, aún más preferentemente entre los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48 y ZBM-30, tomados solos o en mezcla. Muy preferentemente, dicho tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional es ZBM-30, y aún más preferentemente, ZBM-30 sintetizada con el estructurante orgánico trietilentetramina.

Preferentemente, el catalizador de hidroisomerización comprende una fase activa metálica constituida por platino y una función hidroisomerizante a base de ZBM-30 y, preferentemente, el catalizador de hidroisomerización comprende una fase activa metálica constituida por platino y una función hidroisomerizante a base de ZBM-30 sintetizada con el estructurante orgánico de trietilentetramina.

La zeolita ZBM-30 se describe en la patente EP 46 504, y la zeolita COK-7 se describe en las solicitudes de patente EP 1 702 888 o FR 2 882 744. La zeolita IZM-1 se describe en la solicitud de patente FR 2 911 866. La zeolita de tipo estructural TON se describe en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", citada anteriormente, y en lo que concierne a la zeolita NU-10, en las patentes EP 65400 y EP 77624. La zeolita de tipo estructural FER se describe en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", citada anteriormente.

El contenido de tamiz molecular zeolítico 10 MR monodimensional está ventajosamente comprendido entre el 5 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 90 % en peso, más preferentemente entre el 15 y el 85 % en peso y muy preferentemente entre el 20 y el 80 % en peso con respecto al catalizador acabado.

Preferentemente, dicho catalizador de hidroisomerización comprende igualmente un aglutinante constituido por una matriz mineral porosa. Dicho aglutinante puede ser ventajosamente utilizado durante la etapa de conformación de dicho catalizador de hidroisomerización.

Preferentemente, la conformación es realizada con un aglutinante constituido por una matriz que contiene alúmina, en todas sus formas conocidas por el experto en la materia, y muy preferentemente con una matriz que contiene alúmina gamma.

Los catalizadores de hidroisomerización obtenidos son conformados en forma de granos de diferentes formas y dimensiones. Se utilizan, en general, en forma de extrusionados cilíndricos o polilobulados, tales como bilobulados, trilobulados o polilobulados, de forma recta o retorcida, pero pueden eventualmente ser fabricados y empleados en forma de polvos triturados, de tabletas, de anillos, de bolas o de ruedas. Se pueden utilizar ventajosamente otras técnicas aparte de la extrusión, tales como la fabricación de pastillas o la fabricación de grageas.

En caso de que el catalizador de hidroisomerización contenga al menos un metal noble, el metal noble contenido en dicho catalizador de hidroisomerización debe ventajosamente estar reducido. Uno de los métodos preferidos para realizar la reducción del metal es el tratamiento bajo hidrógeno a una temperatura comprendida entre 150 °C y 650 °C y una presión total comprendida entre 1 y 25 bar (0,1 y 25 MPa). Por ejemplo, una reducción consiste en una meseta a 150 °C de dos horas, luego una subida de temperatura hasta 450 °C a una velocidad de 1 °C/min y después una meseta de dos horas a 450 °C; durante toda esta etapa de reducción, el caudal de hidrógeno es de 1000 normales m³ de hidrógeno/m³ de catalizador y la presión total se mantiene constante a 1 bar. Se puede considerar ventajosamente cualquier método de reducción *ex situ*.

En la etapa de hidroisomerización, se pone la carga en contacto, en presencia de hidrógeno, con dicho catalizador de hidroisomerización, a temperaturas y presiones operativas que permiten ventajosamente realizar una hidroisomerización de la carga al limitar el craqueo, es decir al limitar la producción de la fracción 150 °C.

Así, la etapa opcional de hidroisomerización del procedimiento según la invención opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 150 y 500 °C, preferentemente entre 150 °C y 450 °C y muy preferentemente entre

200 °C y 450 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferentemente entre 2 MPa y 9 MPa y muy preferentemente entre 3 MPa y 7 MPa, a una velocidad volumétrica horaria ventajosamente comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, preferentemente entre 0,2 y 7 h⁻¹ y muy preferentemente entre 0,5 y 5 h⁻¹, y a un caudal de hidrógeno tal que la relación volumétrica hidrógeno/hidrocarburos esté ventajosamente comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de carga, preferentemente entre 100 y 1000 normales m³ de hidrógeno por m³ de carga y muy preferentemente entre 150 y 1000 normales m³ de hidrógeno por m³ de carga.

Preferentemente, la etapa de hidroisomerización eventual opera a co-corriente.

10 Fraccionamiento

El efluente hidroisomerizado es entonces ventajosamente sometido al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, a una o más separaciones.

15 La etapa de fraccionamiento puede comprender una separación instantánea que permite separar los gases del líquido, y/o una destilación atmosférica. Preferentemente, la etapa de fraccionamiento comprende una destilación atmosférica. El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido, y especialmente recuperar los gases ricos en hidrógeno que pueden contener igualmente compuestos ligeros, tales como el corte C₁-C₄, un corte de gasolina (150 °C⁻) y al menos un corte de destilados medios (150 °C⁺) que contienen queroseno y/o gasóleo.

20 La valorización del corte de gasolina (o nafta) no es objeto de la presente invención, pero este corte puede ventajosamente ser enviado a una unidad de vapocraqueo para la producción de hidrógeno o de reformado catalítico. El hidrógeno así producido puede ser inyectado en la etapa de hidrot ratamiento y/o hidroisomerización opcional.

25 El corte de destilados medios que representa las bases de combustible deseadas, puede comprender un corte que contiene gasóleo y queroseno, o los dos cortes pueden recuperarse por separado. Estos productos se basan en fuentes renovables y no contienen compuestos de azufre.

30 Al menos una parte de(de los) corte(s) destilado(s) medio(s) puede reciclarse en la etapa de hidrot ratamiento como reciclaje.

Según una variante, al menos una parte de la fracción 150 °C⁺ puede reciclarse en la etapa de hidroisomerización. Por lo tanto, esta fracción se vuelve a someter a isomerización, permitiendo mejorar las propiedades en frío.

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

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

El gas que contiene el hidrógeno (13) que se ha separado durante la etapa de separación resultante del procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención y/o la etapa de hidroisomerización opcional, es, si es necesario, ventajosamente al menos parcialmente tratado para reducir su contenido en materiales ligeros (C₁ a C₄).

45 De manera similar, se somete ventajosamente a uno o más tratamientos de purificación intermedia, preferentemente al menos un lavado con al menos una amina, seguido preferentemente por metanización y/o separación por adsorción por cambios de presión (en inglés *Pressure Swing Adsorption* o (PSA)), antes de reciclarse.

50 Puede resultar ventajoso introducir el hidrógeno de reciclaje, preferentemente purificado, ya sea con la carga entrando en la etapa de hidrodeseoxigenación según la invención y/o en la etapa de hidroisomerización opcional, o en forma de hidrógeno de enfriamiento brusco entre los lechos de catalizadores de hidrodeseoxigenación según la invención y/o hidroisomerización.

55 También es ventajoso agregar al gas de reciclaje una cierta cantidad de compuesto de azufre (como, por ejemplo, DMDS, dimetil disulfuro), que por descomposición térmica produce hidrógeno sulfurado H₂S. Este dispositivo permite mantener, si es necesario, el catalizador de la etapa de hidrot ratamiento y/o hidroisomerización opcional (en el caso de un catalizador activo en forma de sulfuro) en estado sulfurado.

60 EJEMPLO 1 (NO CONFORME CON LA INVENCION)

La carga a tratar es un aceite de colza, cuyas características principales se encuentran en la tabla 1a.

Tabla 1a

Características de la carga tratada (aceite vegetal de colza)	
Carga tratada	Aceite de colza
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	920,0
Oxígeno (% en peso)	11,0
Hidrógeno (% en peso)	11,4
Azufre (ppm peso)	4
Nitrógeno (ppm peso)	23
Fósforo (ppm peso)	10

Se desea tratar 100 g/h de esta carga en un reactor de hidrot ratamiento constituido por 3 lechos catalíticos.

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

10 Los catalizadores soportados se preparan por impregnación en seco de los precursores óxidos en solución y luego se sulfuran *in situ* antes del ensayo, a una temperatura de 350 °C, con la ayuda de una carga de gasóleo de destilación directa suplementada con un 2 % en peso de azufre ex dimetildisulfuro (DMDS). Después de la sulfuración *in situ* en la unidad presurizada, la carga de una fuente renovable constituida por el aceite de colza descrito en la tabla 1a se envía a cada una de las tres zonas catalíticas. A fin de mantener el catalizador en el estado de sulfuro, se añaden 50 ppm en peso de azufre en forma de DMDS a la carga. En las condiciones de
15 reacción, el DMDS se descompone completamente para formar metano y H₂S.

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

20 La cantidad de reciclaje líquido utilizada, e inyectada con la carga bruta en la zona Z1, es de 100 g/h, lo que conduce a una tasa de reciclaje total másica de 1,0.

La presión operativa total es de 50 bar rel (5 MPa rel). Cada uno de los flujos de carga se mezcla con hidrógeno puro, con un caudal tal que en la entrada de cada una de las zonas catalíticas, hay una relación H₂/carga bruta de 700 Nm³/m³.

25 La tabla 1b muestra los caudales de cada uno de los tres flujos de carga, así como la relación diluyente/carga para cada una de las 3 zonas catalíticas.

Tabla 1b

Condiciones operativas de la sección de hidrot ratamiento y características del efluente producido	
Caudal de carga en la zona Z1 (F1) (g/h)	25,0
Caudal de carga en la zona Z2 (F2) (g/h)	30,0
Caudal de carga en la zona Z3 (F3) (g/h)	45,0
Caudal total de carga (F) (g/h)	100,0
Caudal de reciclaje líquido (R) (g/h)	100,0
Relación diluyente/carga en la zona Z1 (g/g)	4,0
Relación diluyente/carga en la zona Z2 (g/g)	4,0
Relación diluyente/carga en la zona Z3 (g/g)	3,5
Temperatura de entrada en la zona Z1 (°C)	203
Temperatura de salida en la zona Z3 (°C)	284
Características del efluente producido	
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)	86,0
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	790
Oxígeno (% en peso)	<0,2
Nitrógeno (ppm en peso)	5

30 El experimento se lleva a cabo aquí manteniendo una tasa de dilución casi idéntica en todas las zonas catalíticas, cerca de 4 g de diluyente por 1 g de carga bruta. El hidrocarburo producido contiene, a la salida de la sección de hidrot ratamiento, trazas de nitrógeno (5 ppm en peso).

35 El hidrocarburo líquido producido previamente se inyecta luego en un reactor que contiene 100 cm³ de un catalizador de hidroisomerización, compuesto de NiW/SiAl.

El hidrocarburo se inyecta con un caudal volumétrico de 100 cm³/g, es decir, un WH en la sección de hidroisomerización de 1,0 h⁻¹.

40 La etapa de hidroisomerización se lleva a cabo en un lecho fijo de catalizador, utilizando una presión de 50 bar rel (5

ES 2 747 795 T3

MPa rel) y un caudal de hidrógeno puro tal como la relación entre el caudal volumétrico de hidrógeno y el caudal volumétrico de hidrocarburo líquido es $700 \text{ N m}^3/\text{m}^3$. Los gases (C4⁻), un corte de nafta (C5-150 °C) y un corte de queroseno (150 °C⁺) se obtienen a la salida. La tabla 1c proporciona las características de este corte de queroseno.

5

Tabla 1c: Características del corte de queroseno producido

Densidad a 15 °C (kg/m ³)	780,1
Punto inicial D86 (°C)	160
Punto final 86 (°C)	305
Nitrógeno (ppm en peso)	<0,3
Punto de desaparición de cristales (°C)	-5
Punto de ebullición súbita (°C)	50

EJEMPLO 2 (CONFORME CON LA INVENCION)

10 La misma carga bruta se trata como en el ejemplo anterior (aceite de colza). El catalizador y su preparación son idénticos a los del ejemplo 1. Las condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento son idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1.

15 Se utiliza estrictamente la misma cantidad de reciclaje líquido inyectado con la carga bruta en la primera zona del catalizador, es decir, 100 g/h, lo que significa que la tasa de reciclaje total másica es idéntica e igual a 1,0.

20 En cambio, la operación se lleva a cabo de modo que en la primera zona catalítica, existe una tasa de dilución muy alta entre el reciclaje y la carga inyectada en la zona catalítica Z1. Esta tasa es de 11 g de reciclaje líquido por 1 g de carga bruta inyectada en la zona Z1. La tabla 2b indica los caudales para cada uno de los tres flujos de carga, así como las relaciones de diluyente/carga bruta para cada una de las 3 zonas catalíticas.

Tabla 2b

Condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento y características del efluente producido	
Caudal de carga en la zona Z1 (F1) (g/h)	9,0
Caudal de carga en la zona Z2 (F2) (g/h)	36,0
Caudal de carga en la zona Z3 (F3) (g/h)	55,0
Caudal total de carga (F) (g/h)	100,0
Caudal de reciclaje líquido (R) (g/h)	100,0
Relación diluyente/carga en la zona Z1 (g/g)	11,1
Relación diluyente/carga en la zona Z2 (g/g)	3,0
Relación diluyente/carga en la zona Z3 (g/g)	2,6
Temperatura de entrada en la zona Z1 (°C)	203
Temperatura de salida en la zona Z3 (°C)	317
Características del efluente producido	
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)	86,0
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	790
Oxígeno (% en peso)	<0,2
Nitrógeno (ppm en peso)	<0,3

25 En consecuencia, se obtiene una mejor homogeneidad de temperatura a la salida de la zona Z1. Las proporciones de carga inyectadas en las siguientes zonas son más elevadas que en el ejemplo 1, y el perfil de temperatura se modifica así, de modo que el contenido residual de nitrógeno en el hidrocarburo líquido producido por la sección de hidrotratamiento, es inferior al límite de detección, es decir, inferior a 0,3 ppm en peso.

30 Este hidrocarburo líquido se trata luego en un reactor de hidroisomerización y en condiciones operativas estrictamente idénticas a las descritas en el ejemplo 1. Los gases (C4⁻), un corte de nafta (C5-150 °C) y un corte de queroseno (150 °C⁺) se obtienen a la salida.

La tabla 2c proporciona las características del corte de queroseno producido en estas condiciones.

Tabla 2c

Características del corte de queroseno producido	
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	764,5
Punto inicial D86 (°C)	160
Punto final 86 (°C)	295
Nitrógeno (ppm en peso)	<0,3
Punto de desaparición de cristales (°C)	-50
Punto de ebullición súbita (°C)	50

35

Se observa que el punto de desaparición de los cristales del corte de queroseno producido según la presente

invención cumple con las especificaciones que requieren un punto de desaparición de los cristales por debajo de -47 °C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrot ratamiento de una carga procedente de fuentes renovables para producir hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en exceso del consumo de hidrógeno teórico y en condiciones de hidrot ratamiento en un reactor de lecho fijo con una pluralidad de zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprende un catalizador de hidrot ratamiento, caracterizado por que:
- 5 a) el flujo de la carga total F se divide en una determinada cantidad de diferentes flujos parciales F1 a Fn igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, el primer flujo parcial F1 se inyecta en la primera zona catalítica, el segundo flujo parcial F2 se inyecta en la segunda zona catalítica y así sucesivamente, si n es superior a 2, los diferentes flujos parciales se inyectan en las zonas catalíticas sucesivas en proporciones crecientes, de modo que $F1/F$ es inferior o igual a $F2/F$, a su vez inferior o igual a $F3/F$, y así sucesivamente hasta que $F(n-1)/F$ es inferior o igual a Fn/F , de modo que las temperaturas de salida de las diferentes zonas siguen un perfil ascendente, para producir un efluente que contiene hidrocarburos parafínicos,
- 10 b) dicho efluente se somete al menos a una etapa de separación que permite separar una fracción gaseosa que contenga hidrógeno, CO, CO₂, H₂S, agua y gases ligeros y una fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos,
- 15 c) al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos se recicla en la primera zona catalítica de manera que la relación másica entre el flujo de dicho reciclaje enviado a la primera zona catalítica y el flujo parcial F1 introducido en la primera zona catalítica sea superior o igual a 10.
2. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que el exceso de hidrógeno utilizado en la etapa de hidrot ratamiento es de al menos un 50 % del consumo teórico.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación másica entre el flujo del reciclaje enviado a la primera zona catalítica y el flujo total de la carga es inferior a 1, preferentemente inferior a 0,5.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactor comprende entre 3 y 10 zonas catalíticas, preferentemente entre 3 y 6 zonas catalíticas.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrot ratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 400 °C, a una presión total comprendida entre 2 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 5 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga, de manera que la relación hidrógeno/carga sea comprendida entre 300 y 1500 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de hidrot ratamiento es un catalizador de sulfuro que comprende uno o más elementos de los grupos 6, 8, 9 y 10 de la tabla periódica, preferentemente níquel, molibdeno, tungsteno y/o cobalto.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de separación b) se lleva a cabo en una sola etapa por un separador de alta temperatura y alta presión que funciona sin reducción de presión a una temperatura entre 145 °C y 280 °C.
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de separación b) comprende una separación en dos etapas sin reducción de presión, llevándose a cabo la primera separación entre 145 °C y 280 °C en un separador de alta temperatura, llevándose a cabo la segunda entre 25 °C y 100 °C en un separador de baja temperatura.
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las cargas procedentes de fuentes renovables se seleccionan entre aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres.
- 55 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los diferentes flujos parciales de carga son de naturaleza idéntica o diferente.
- 60 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las cargas procedentes de fuentes renovables se co-tratan con una carga petrolífera de tipo destilados medios seleccionada entre el grupo formado por gasóleos y/o querosenos de destilación atmosférica directa y gasóleos y/o querosenos procedentes de procedimientos de conversión, o una cualquiera de sus mezclas.
- 65 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una parte de la fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos se somete a una etapa de hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización, dicha etapa de hidroisomerización opera a una temperatura comprendida entre 150 y 500 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, a un caudal de hidrógeno, de manera que la relación volumétrica hidrógeno/hidrocarburos está

comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de carga, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como función hidrodeshidrogenante y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante.

- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el efluente de la etapa de hidroisomerización se somete a una etapa de separación que permite obtener un corte de gas rico en hidrógeno, un corte de gasolina (150 °C), y al menos un corte de destilados medios (150 °C+) que contiene queroseno y/o diésel.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la fracción 150 °C+ resultante de la separación después de la hidroisomerización es al menos en parte reciclada en la etapa de hidroisomerización.
- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de hidrotratamiento comprende una función hidrodeshidrogenante que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB, tomado solo o en mezcla y un soporte seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales, preferentemente alúmina y de manera muy preferida alúmina η , δ o γ .
- 20 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura en la entrada de la zona Z1 es superior a 180 °C y las temperaturas en la entrada de las siguientes zonas catalíticas son superiores a las de la entrada de la zona anterior y preferentemente inferiores a 300 °C.
- 25 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las temperaturas a la salida de cada una de las zonas catalíticas son inferiores a 400 °C.
- 30 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno se utiliza en exceso, de modo que la relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga total F se comprende entre 300 y 1500 Nm³/m³, preferentemente entre 600 y 900 Nm³/m³.
- 35 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno se distribuye en diferentes flujos H1, H2, ..., Hn, siendo n el número de zonas catalíticas en el reactor, siendo el flujo parcial F1 mezclado con el flujo H1, siendo el flujo parcial F2 mezclado con el flujo H2, y así sucesivamente hasta la zona catalítica de orden n, las relaciones entre los caudales de hidrógeno H1 a Hn añadidos a cada uno de los flujos parciales F1 a Fn y los caudales máxicos de los flujos parciales F1 a Fn son del mismo orden de magnitud para el conjunto de las zonas catalíticas y de modo que la relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de flujo parcial se comprende entre 300 y 1500 Nm³/m³, preferentemente entre 600 y 900 Nm³/m³.
- 40 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno proviene de un aporte de hidrógeno y/o un reciclaje de un gas rico en hidrógeno que comprende la fracción gaseosa resultante de la etapa de separación después de la etapa de hidrotratamiento y/o el corte gaseoso resultante de la etapa de fraccionamiento después de la etapa de hidroisomerización opcional.
- 45 21. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que dicho gas rico en hidrógeno resultante de la etapa de separación tras la etapa de hidrotratamiento o la etapa de fraccionamiento tras la etapa de hidroisomerización opcional se somete a uno o varios tratamientos de purificación intermedia, preferentemente al menos un lavado con al menos una amina, seguido preferentemente de metanización y/o separación por adsorción por cambios de presión (en inglés *Pressure Swing Adsorption* o (PSA)), antes de reciclarse en el procedimiento de hidrotratamiento y/o de hidroisomerización.

Figura 1

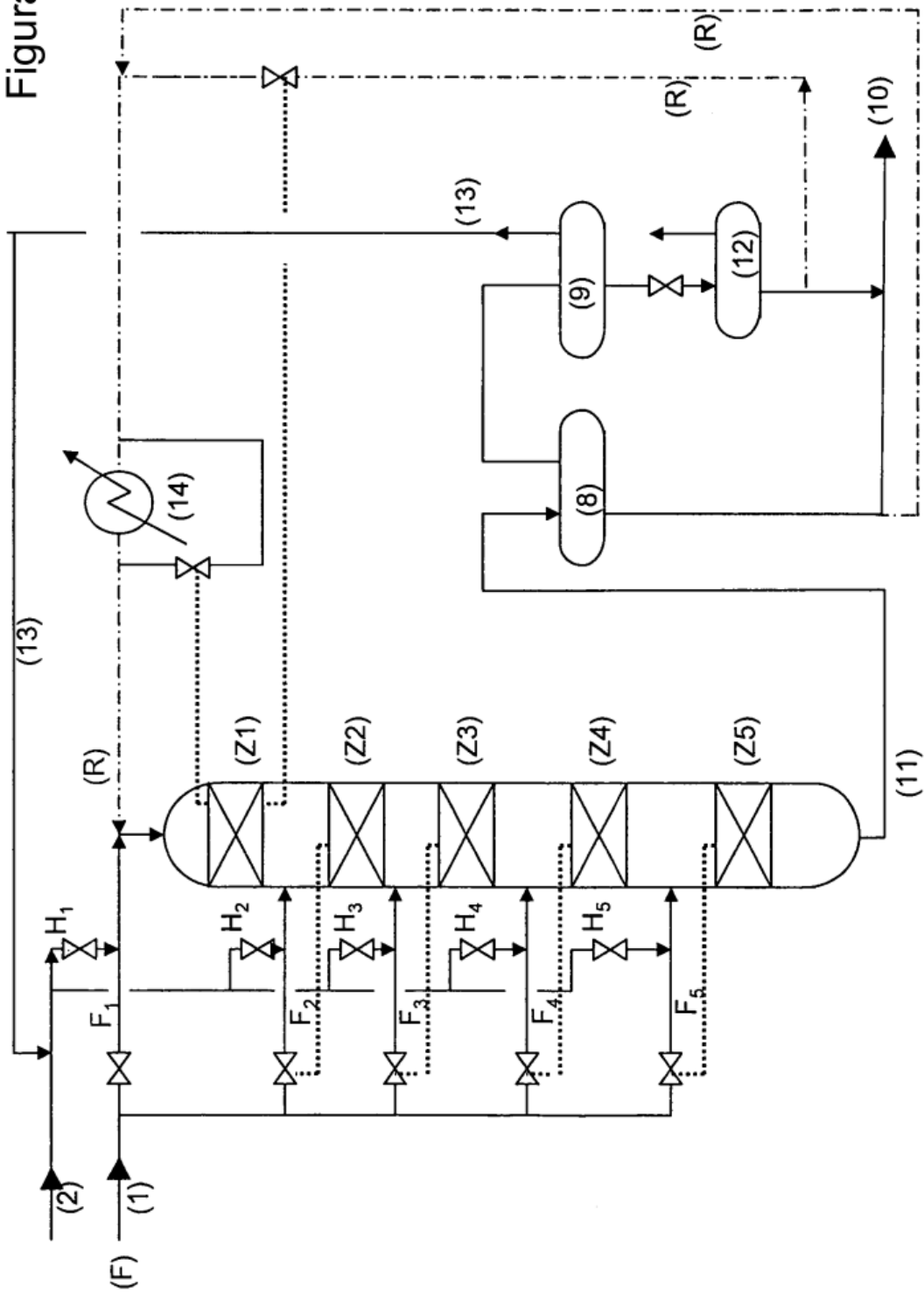


Figura 2

