



No. 10-133167- -00007-0000

Fecha: 2013-08-01 16:33:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 57

Señor Director
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 10.133.167
Asunto : Solicitud de patente para: **MÉTODO DE TRATAMIENTO
CON HIDRÓGENO DE ACEITES RENOVABLES Y
CALENTAMIENTO INDIRECTO**
Solicitante : IFP ENERGIES NOUVELLES
Fecha de solicitud : 27 de octubre de 2010

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, me refiero al oficio No. **8005** notificado por fijación en lista el 7 de mayo de 2013.

2. Mediante oficio No. **8005** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio se refieren a la claridad del pliego reivindicatorio, a la claridad del capítulo descriptivo, a la claridad del título, a la novedad de las reivindicaciones 1 a 11 en vista de los documentos D1: US20090077866 y D2: US20090082603, y al nivel inventivo de las reivindicaciones 12 y 13 en vista de los documentos D1: US20090077866, D2: US20090082603, D3: Bouchy *et al.* (2009), Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization. *Oil and Gas Science and Technology*. Vol. 64(1): 91-112 y D4: WO2009099111.

3. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax In U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 652 - Tel: (57-4) 604 4794 Ext: 6729 / 6731 - Fax: (57-4) 604 4731 - COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

3.1 **Modificación de una solicitud en trámite**

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 11 reivindicaciones, junto con un nuevo capítulo descriptivo.

El título se ha modificado de la siguiente manera:

**“MÉTODO DE TRATAMIENTO CON HIDRÓGENO DE ACEITES RENOVABLES
Y CALENTAMIENTO INDIRECTO”**

Se han introducido las siguientes modificaciones al capítulo reivindicatorio:

- La reivindicación 1 ha sido modificada de tal manera que se ha incorporado el objeto de las reivindicaciones 2 y 8. Por lo tanto, las reivindicaciones 2 y 8 han sido eliminadas. Como consecuencia de esta modificación, la reivindicación 1 contiene la velocidad general de reciclaje. Sin embargo, dicha velocidad general de reciclaje está definida como una proporción, por lo cual es adimensional, tal como se encuentra soportado en la descripción (página 22, párrafo 3). Por lo tanto, en las reivindicaciones no se debe especificar una unidad. Adicionalmente, se ha modificado el rango de la velocidad general de reciclaje que ahora se encuentra entre 0.5 y 5.
- Se ha modificado el pliego reivindicatorio, eliminando la expresión “*por lo menos*” de las reivindicaciones 1, 3 (nueva 2), 4 (nueva 3), 6 (nueva 5), 7 (nueva 6), 10 (nueva 8) y 11 (nueva 9).
- Se ha modificado la reivindicación 13 (nueva 11), de manera tal que se ha eliminado la expresión “*ventajosamente*”.
- Se ha modificado el pliego reivindicatorio, debido a que se ha reemplazado la expresión “*filtro molecular*” por “*tamiz molecular*”.
- La reivindicación 12 (nueva 10) ha sido modificada de tal manera que se especifica que el catalizador de las reivindicaciones anteriores es un tamiz molecular.

Por lo anterior, las objeciones formuladas por el Examinador en cuanto a la claridad y concisión del pliego reivindicatorio se ven superadas. En consecuencia, se

solicita atentamente tener en cuenta este nuevo pliego reivindicatorio y título para el nuevo análisis de patentabilidad.

3.2 Descripción

La memoria descriptiva ha sido modificada, de tal manera que los errores tipográficos y de traducción han sido corregidos y reemplazados por el término correcto. Adicionalmente, la expresión “*filtro molecular*” ha sido reemplazada por “*tamiz molecular*”, el cual es el término correcto para el campo de la técnica de la presente solitud.

Así, se considera que la descripción de la presente solicitud cumple con los requerimientos establecidos en el Artículo 28 de la Decisión 486 y que la objeción formulada por el Examinador se ve superada.

3.3 Argumentos con respecto a la falta de Novedad y Nivel Inventivo

De acuerdo al artículo 16 de la Dec. 486, se determina:

Artículo 16: Una invención se considerará nueva cuando no esté comprendida en el estado de la técnica.

“El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente, o en su caso, de la prioridad reconocida.

La novedad de una invención se evalúa a través de la comparación uno a uno de sus características esenciales. De este modo, una invención puede ser objetada por novedad cuando sus características esenciales son exactamente iguales a las de un antecedente que represente el estado de la técnica conocido al momento de presentar la solicitud. Por lo tanto en caso que llegue a existir al menos una diferencia en dicha comparación, se afirma que la invención SI cumple con el requisito de novedad.

Por otra parte, con respecto a nivel inventivo, el artículo 18 de la Decisión 486 señala lo siguiente:

Artículo 18.- Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica.

Una invención se considerará inventiva si la misma no hubiese resultado obvia a partir del arte previo para una persona del oficio normalmente versada en la materia. Esto a su vez implica que el Examinador a cargo de esta evaluación debe colocarse en el momento exacto en el que el inventor buscaba resolver el problema técnico contemplado en la solicitud y para el cual poseía la literatura y el conocimiento disponibles en dicho momento.

Siguiendo entonces los lineamientos de la Jurisprudencia aplicable al análisis del nivel inventivo de una solicitud de patente, se considera que una anterioridad o una combinación de dos anterioridades puede afectar dicho requerimiento de patentabilidad, si una persona medianamente versada en la materia encuentra enseñanzas o sugerencias claras que, a partir de un conocimiento medio en dicho campo, le permitan llegar de manera obvia a la invención reivindicada. Adicionalmente se considera que una mejora sustancial, un efecto inesperado o una ventaja con respecto al arte previo es un indicio de nivel inventivo, por cuanto aporta un salto tecnológico en la regla técnica.

A este respecto, respetuosamente manifestamos nuestro desacuerdo con el análisis llevado a cabo por el Examinador y con las conclusiones del mismo y solicitamos atentamente la reconsideración de las razones por las cuales se objeta la novedad y el nivel inventivo, con base en la siguiente información:

Del incorrecto análisis del nivel inventivo

Dentro de los errores que ha cometido su Despacho en la aplicación del método están:

- **El Estado de la Técnica cercano a la invención debe ser un documento** que se encuentra en el mismo campo técnico que la invención o trata de solucionar el mismo problema o uno semejante. En caso de que haya varios

documentos relacionados, el estado de la técnica cercano es el documento que menciona una función, propósito, problema a resolver ó actividad semejante al de la invención. El Señor Examinador ha citado **dos documentos, para cada una de las tablas comparativas de las características técnicas esenciales,** como los más cercanos; en consecuencia no ha utilizado el método de forma correcta pues debe escoger **un documento** de acuerdo a las reglas que dicta el método.

- Dado que se tomaron dos documentos simultáneamente para realizar el examen de nivel inventivo, no es posible que el Señor Examinador determine la diferencia entre la invención y estado de la técnica cercano pues se trata de dos diferencias disímiles procedentes de las anterioridades lo que conlleva incongruencias en el análisis.
- Como se observa, la pregunta desarrollada por el Examinador es una pregunta inapropiada de acuerdo con el método problema-solución pues la misma no está basada en la comparación de la invención, como un todo, frente a las enseñanzas del documento más cercano del estado del arte, sino en la solución propuesta al problema técnico frente a los documentos donde dicha solución puede ser encontrada o sugerida, lo que constituye un análisis en retrospectiva (hindsight), el cual está prohibido en nuestro ordenamiento.
- Dado que no se ha determinado el (singular) estado del arte más cercano, no es posible evaluar si la invención reivindicada, partiendo del estado de la técnica cercano y del problema técnico objetivo, habría sido obvia para la persona medianamente versada en la materia.
- El Tribunal es claro en establecer que "El examinador no debe basarse en apreciaciones personales; toda objeción respecto a la falta de nivel inventivo de una invención debe probarse a partir del estado de la técnica" (proceso 36-IP-2010). Como ya se ha demostrado, el Señor Examinador no ha probado la falta de nivel inventivo toda vez que siguió una metodología ajena a lo que dicta la práctica; en consecuencia las conclusiones a las que llega se basan en apreciaciones personales que son totalmente contrarias a lo que debería hacer el Señor Examinador

En consecuencia, consideramos que el análisis hecho por el señor Examinador carece de validez.

La presente solicitud sí tiene nivel inventivo

En primer lugar, amablemente señalamos que el documento D1 divulga toda la condición de funcionamiento del proceso. Además, D1 no divulga la tasa de reciclaje. Por lo tanto, la reivindicación 1 es nueva e inventiva en vista de D1.

En segundo lugar, el documento D2 divulga un método para la producción de parafina a partir de un recurso renovable, que comprende un paso de hidrogenación y desoxigenación y subsecuentes pasos de separación. Sin embargo, D2 no divulga que el líquido efluente hidrotratado del proceso es precalentado antes de ser introducido dentro de la segunda zona del catalizador. El método de acuerdo a la invención se encuentra destinado para la producción de diesel y/o keroseno mediante el uso de catalizadores específicos en un proceso en el cual una entrada de reciclaje de líquido de cada zona es implementada, dicho reciclaje es precalentado antes de ser introducido dentro de la segunda zona del catalizador. Con esta combinación de los medios técnicos, el método de acuerdo a la invención permite controlar el progreso y las reacciones exotérmicas en diferentes zonas de reacción, asegurando el calor necesario para iniciar y controlar una reacción diferente (página 5, línea 23 a página 6, línea 2). En consecuencia, el documento D2 tampoco divulga una tasa de reciclaje.

Por lo tanto, la nueva reivindicación 1 es nueva e inventiva en vista de D2.

Por otra parte, respetuosamente indicamos que los documentos D3 y D4 no sugieren o divulgan una combinación de las características de la nueva reivindicación 1. Como consecuencia de lo anterior, la reivindicación independiente 1 de la presente invención es nueva e inventiva sobre el estado del arte citado. Consecuentemente, las reivindicaciones 2 a 11 son también nuevas e inventivas en virtud de su dependencia de la reivindicación 1.

En el evento que su Despacho no esté de acuerdo con los anteriores planteamientos, respetuosamente solicitamos que se indique por qué los documentos citados hubieran sido relevantes para prever la solución al problema técnico acá sugerida, cuál es el documento más cercano del estado del arte y cuál era, a la fecha de la prioridad, las enseñanzas globales del estado del arte frente a las cuales se debe evaluar la presente invención, para efecto de evitar un análisis en retrospectiva ("hindsight" ó "ex post facto") como el que se ha hecho en el presente caso.

La respuesta a cada una de las anteriores preguntas es fundamental para efecto de poder controvertir las objeciones de manera más adecuada a la práctica de patentes y para controvertir la decisión que se adopte ante la autoridad jurisdiccional, llegado el caso.

3.4 Concesión de Solicitudes equivalentes

Si bien entendemos y aceptamos que cada país es autónomo en la concesión o negación de los privilegios de patente, queremos resaltar el hecho que el análisis de los requisitos para el otorgamiento de esos derechos es prácticamente universal. La presente invención fue concedida por la Oficina de Patentes de Europa, patente No. EP2316908 (B1); Francia, patente No. FR2951734 (B1) y España, patente No. ES2397556 (T3).

3.5 Conclusión

Por todo lo anterior, los documentos D1 y D2 no resultan anterioridades válidas capaces de afectar la novedad de la invención de la presente solicitud. De la misma manera, el documento D1, el documento D2, el documento D3, el documento D4, o su combinación, no resultan anterioridades válidas capaces de afectar el nivel inventivo de la invención de la presente solicitud.

Por lo tanto, consideramos que el Examinador está pasando por alto que una sola diferencia con respecto al estado de la técnica, permite concluir que el objeto reivindicado es nuevo. Además, está excluyendo el hecho de que el inventor en el momento de solucionar el problema técnico de la solicitud tuvo que emplear habilidad inventiva, pues la presente invención no resulta de la mera extrapolación de las enseñanzas del arte previo, como se afirma. Se está desconociendo el mérito investigativo empleado y que está aportando una ventaja al arte previo.

4. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 8005, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido

proceso. En este evento, y con base en el inciso 2 del artículo 45, respetuosamente solicitamos al Examinador expedir una nueva acción oficial que permita a mi representada contra argumentar las mismas o modificar la solicitud con el fin de cumplir los requisitos de patentabilidad.

5. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 11 reivindicaciones
- Nueva memoria descriptiva

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén
T.P.A. No. 23.555

COLO-17934-0801-001-0
SGD\SGD\ID-248056\WPC17934
No. M-2013-248056\SGD

PATENTE DE INVENCION

I F P Energies nouvelles

MÉTODO DE TRATAMIENTO CON HIDRÓGENO DE ACEITES RENOVABLES Y CALENTAMIENTO INDIRECTO

Invento de Wilfried WEISS, Laurent BOURNAY, Thierry CHAPUS

Resumen

La invención describe un método para tratar provisiones de fuentes renovables que comprende:

- una etapa a) de hidro tratamiento que comprende por lo menos dos zonas catalizadoras en las cuales el flujo de entrada comprende dicha provisión mezclada con por lo menos una parte de un líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) es introducido dentro de una primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre 150 y 260 °C, y el vertido desde la primera zona catalítica es entonces introducido, mezclado con por lo menos una parte de un líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y precalentado, dentro de la siguiente zona o zonas catalíticas a una temperatura comprendida entre 260 y 320 °C,
- una etapa b) de separación de los vertidos desde la etapa a) de hidro tratamiento permitiendo la separación de vertidos gaseosos y de un líquido hidro tratado vertido del cual por lo menos una parte es reciclada corriente arriba desde cada zona catalítica de la etapa a).

Figura 1 pendiente de ser publicada.

Campo de la invención

El contexto internacional de los años 2005-2010 está marcado primeramente por el rápido crecimiento en la demanda por combustibles, en particular bases de gasóleo en la Comunidad Europea, y luego por la extensión de los problemas ligados con calentamiento global y la emisión de gases de invernadero. El resultado es un deseo de reducir la dependencia en la energía vis-à-vis de materiales crudos de origen fósil y la reducción de emisiones de CO₂. En este contexto, la búsqueda de nuevas provisiones de fuentes renovables pueden ser fácilmente integrados en el proceso tradicional de refinamiento y producción de combustibles juega un papel cada vez más importante.

Por esta razón, la integración dentro del proceso de refinamiento de los productos de origen vegetal, desde la conversión de biomasa lignocelulósica o de la producción de aceites vegetales o grasas animales, ha traído mucho más interés en años recientes debido al incremento en los costos de materiales fósiles. Similarmente, los bio combustibles tradicionales (principalmente etanol o ésteres de metilo de aceites vegetales) ha llegado ser considerados un suplemento genuino a las bases de petróleo en los fondos de combustibles.

La fuerte demanda de gasóleo y combustibles de queroseno, junto con la amplitud de las preocupaciones asociadas con el medio ambiente, incrementan el interés de utilizar provisiones de fuentes renovables. Dentro de sus provisiones, se puede citar por ejemplo aceites vegetales (para ser o no utilizados en comida) o aquellos de algas, grasas animales o aceites para fritar utilizados, crudos o pre tratados, así como mezclas de tales provisiones.

Estas provisiones esencialmente contienen estructuras químicas del tipo de triglicéridos que una persona con habilidad en el arte también conoce bajo el nombre de ácidos grasos triésteres así como ácidos grasos libres y las cadenas de hidrocarburos que constituyen estas moléculas son esencialmente lineales y tienen un número de insaturaciones por cadena generalmente comprendidas entre 0 y 3 pero que pueden ser mayores en particular para aceites de algas. Los aceites vegetales y otras provisiones de origen renovable también comprenden varias impurezas y en particular compuestos que contienen heteroátomos como el nitrógeno, y provisiones como Na, Ca, P, Mg.

Es muy alto peso molecular (más de 600 g/mol) de los triglicéridos y la alta viscosidad de las provisiones consideradas significa que su uso, directo o mezclado con gasóleos, representa problemas para los motores modernos del tipo HDI (compatibilidad con bombas de inyección de alta presión, problemas de obstrucciones en los inyectores, combustión fuera de control, bajos rendimientos, emisiones de residuos tóxicos no quemados). Sin embargo, las cadenas de hidrocarburos que constituyen los triglicéridos son esencialmente lineales y su longitud (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en los gasóleos. Es por lo tanto necesario convertir estas provisiones con el objetivo de obtener una base de gasóleo de buena calidad y/o un corte de queroseno que cumpla con las especificaciones exigidas, después de la mezcla o adición de aditivos conocidos por una persona con habilidad al arte. Para el diesel, el combustible final debe cumplir con el estándar EN590, y para queroseno y se debe cumplir con las especificaciones descritas en el Material de Guía de la IATA (siglas en inglés para Asociación Internacional de Transporte Aéreo) para las Especificaciones de Combustible para Turbina de Aviación tal como el estándar ASTM D1655.

El hidro tratamiento de aceites vegetales utiliza relaciones complejas están favorecidas por un sistema catalítico de hidrogenación. Estas reacciones comprenden en particular:

- hidrogenación de insaturaciones,
- desoxigenación de acuerdo con dos caminos de reacción:
 - hidro desoxigenación: eliminación de oxígeno por el consumo de hidrógeno y la subsecuente formación de agua
 - descarboxilación / decarbonilación: eliminación de oxígeno por la formación de monóxido y dióxido de carbono: CO y CO₂
 - hidro desnitrogenación: eliminación de nitrógeno por la formación de NH₃.

La hidrogenación de insaturaciones (enlaces dobles de carbono-carbono) es fuertemente exotérmica y el aumento resultante en temperatura de la liberación de calor de las reacciones de saturación de los enlaces dobles permite que se alcancen niveles termales en donde la proporción de las reacciones de desoxigenación / decarbonilación empiezan a ser significativas. La hidro desoxigenación y descarboxilación / decarbonilación son también reacciones exotérmicas. La hidro desnitrogenación es una reacción más difícil, requiriendo condiciones de temperaturas más severas que la hidro desoxigenación y la descarboxilación / decarbonilación. Sin embargo, la hidro desnitrogenación es generalmente necesaria, al ser los compuestos de nitrógeno generalmente venenos de la catálisis de hidro isomerización utilizados corriente abajo de un método de hidro tratamiento de provisiones de fuentes renovables. Por lo tanto, dada la naturaleza fuertemente exotérmica del grupo de reacciones utilizadas, el control de la temperatura en el medio de reacción demuestra ser muy importante, ya que niveles muy altos de temperaturas favorecen:

- el mantenimiento propio, incluso la fuga, de reacciones por el efecto de la aceleración termal de la cinética,
- reacciones secundarias no deseables, tales como por ejemplo la polimerización, cocinamiento de los catalizadores o también reacciones de rompimiento.

La aplicación de patente EP 1 741 768 describe un método que comprende una etapa de hidro tratamiento de aceites vegetales que contienen más de 5% por peso de ácidos grasos libres en los cuales el producto hidro tratado es reciclado, como un diluyente de la provisión fresco, de tal forma que controle la naturaleza exotérmica de las reacciones y para operar a temperaturas reducidas. La etapa de hidro tratamiento funciona a una temperatura que está comprendida entre 200 y 400 °C a una proporción de reciclaje líquido comprendida entre 5 y 30 con el objetivo de limitar la formación de polímeros que causan bloqueos en la sección de precalentamiento y que reducen la actividad y la vida útil de los catalizadores. Esta solución lleva a un costo extra por el consumo de equipos y servicios, debido a la sobreoferta de capacidad hidráulica ofrecida por la alta proporción de líquido reciclado. La etapa de hidro tratamiento es después seguida por una etapa de hidro isomerización con el objetivo de mejorar propiedades de baja temperatura de las parafinas lineales obtenidas. La etapa de hidro tratamiento en la cual la provisión es simultáneamente es oxigenado y des-sulfidizado desventajosamente utilizada en un reactor que comprende por lo menos una cama catalizadora y el producto hidro tratado es reciclado y mezclado con provisión fresca, al mismo tiempo, corriente arriba desde la primera cama catalizadora y en la forma de un líquido enfriador saciador, también mezclado con la provisión fresca y una corriente de hidrógeno corriente arriba de cada otra cama catalizadora. Este principio permite la operación a temperaturas reducidas en la parte superior de cada otra cama catalizadora que sigue a la primera.

La presente invención provee un mejoramiento en este principio, por la propuesta de un esquema de métodos de hidro tratamiento, permitiendo, a través del uso de un líquido reciclado en la entrada de cada zona catalizadora, un control preciso de temperaturas, un control mejorado de la naturaleza exotérmica y las diferentes reacciones que tienen lugar en diferentes zonas catalizadores.

Uno de los objetivos de la presente invención es por lo tanto controlar el progreso y la naturaleza exotérmica de las reacciones en las diferentes zonas de reacción utilizadas, mientras que al mismo tiempo se asegura el suministro de calor necesario para el inicio de control de las diferentes reacciones y en particular la hidro desnitrogenación que requiere condiciones de operación a temperaturas específicas.

Otro objetivo de la presente invención es proveer un método con la intención de convertir provisiones de fuentes renovables en n-parafinas por el hidro tratamiento bajo presión de hidrógeno, las n-parafinas así obtenidas siendo entonces hidro isomerizadas en una unidad corriente abajo dedicada, de tal forma que se obtiene una buena relación entre las características de cetano y las propiedades de baja temperatura, con el objetivo de producir una base de alta calidad que pueda ser incorporada en el fondo de gasóleo así como un corte de queroseno que cumpla con las especificaciones.

La presente invención por lo tanto se relaciona a un esquema de método de hidro tratamiento que permite simultáneamente un control preciso de las temperaturas de reacción utilizadas diferentes zonas catalizadores y el calentamiento indirecto del sistema, utilizando un líquido reciclado en la entrada de cada zona

catalizadora, mientras que se asegura la hidro desnitrogenación de las provisiones descritas anteriormente.

Más precisamente, la invención se relaciona con un método para tratar provisiones de fuentes renovables comprende:

- una etapa a) de hidro tratamiento que comprende por lo menos dos zonas catalizadores en las cuales la corriente entrada comprende dicha mezcla de provisiones con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas con hidrógeno es introducido dentro de la primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre 150 y 260 °C, y en la cual el vertido desde la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b), y precalentado, en la siguiente zona o zonas catalizadoras a una temperatura comprendida entre 260 y 320 °C,
- una etapa b) de separación del vertido desde la etapa a) de hidro tratamiento permitiendo la separación de vertidos gaseosos y un líquido hidro tratado vertido del cual por lo menos una parte es reciclado corriente arriba de cada zona catalizadora de la etapa a)

Descripción de la invención.

La presente invención se relaciona a un método para tratar provisiones de fuentes renovables, para conversión en bases de combustible gasóleos.

Las provisiones de fuentes renovables utilizados en la presente invención son ventajosamente escogidos de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o de

mezclas de tales provisiones, conteniendo triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres. Los aceites vegetales pueden ser ventajosamente crudos o refinados, totalmente una parte, y de las siguientes plantas: colza, girasol, soya, palma, palma de repollo, coco, oliva, jatrofa, no siendo esta lista una limitante. Aceites de algas o pescados también son apropiados. Grasas animales son ventajosamente escogidas de mantecas o grasas compuestas de residuos de la industria alimenticia o de la industria de catering.

Esas provisiones esencialmente contienen estructuras químicas del tipo de triglicéridos que una persona con habilidad del arte también conoce con los nombres de ácidos grasos triésteres así como ácidos grasos libres. Un ácido graso triéster es por lo tanto compuesto de tres cadenas de ácidos grasos. Estas cadenas de ácidos grasos en la forma de triésteres una forma de ácidos grasos libres cada una tiene un número de insaturaciones por cadena, también llamados números de gases dobles de carbono-carbono por cadena, generalmente comprendido entre 0 y 3 pero los cuales pueden ser mayores en particular para aceites de algas los cuales pueden tener 5 a 6 insaturaciones por cadena.

Las moléculas presentes en las provisiones de fuentes renovables utilizados en la presente invención por lo tanto tienen un número de insaturaciones, expresados por molécula de triglicéridos, ventajosamente comprendida entre 0 y 18. En esas provisiones, el grado de insaturación, expresado en número de insaturaciones por cadena grasa de hidrocarburo, es ventajosamente comprendida entre 0 y 6.

Las provisiones de fuentes renovables generalmente también contienen varias impurezas y en particular heteroátomos tales como el nitrógeno. Los contenidos de nitrógeno de los seres vegetales son generalmente comprendidos entre 1 ppm y 100 ppm por peso aproximadamente, de acuerdo con su naturaleza. Estos pueden estar en cantidades de hasta 1% por peso por provisiones individuales.

La presencia de insaturaciones, por ejemplo de enlaces dobles carbono-carbono, en las cadenas de hidrocarburos constituyendo los ácidos grasos libres como aquellos constituyendo los triglicéridos hacen que tales provisiones sean termalmente inestables. Más aún, la hidrogenación de estas insaturaciones es fuertemente exotérmica. El método de tratamiento de acuerdo con la invención utilizada debe ser tanto particularmente flexible, con el objetivo de poder procesar provisiones muy diferentes en términos de insaturaciones tales como los aceites de soya y palma por ejemplo o de otra forma aceites de origen animal o de algas como se describió anteriormente, y permitir que la reacción de la hidrogenación de las insaturaciones sea iniciada con una temperatura tan baja como sea posible, evitando el calentamiento en contacto con una pared que pudiera causar zonas calientes en tales provisiones, lo cual llevaría a la formación de gomas y causar la falla y el aumento de la caída de presión de la cama o camas catalizadoras.

Etapas a)

De acuerdo con el método de acuerdo con invención, la corriente de entrada que comprende dicha mezcla de provisiones con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas con hidrógeno es introducido dentro de la primera zona catalizadora temperatura comprendida entre 150 y 260 °C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 180 y 230 °C, preferiblemente comprendida entre 180 y 220 °C, aún más preferiblemente comprendida entre 180 y 210 °C, y aún más preferiblemente a una temperatura igual a los 200 °C de acuerdo con la etapa a) de hidro tratamiento.

Antes de mezclar con una parte del líquido hidro tratado vertido y opcionalmente antes de mezclarse con un gas rico en hidrógeno, las provisiones alcanzan una temperatura ambiente u opcionalmente una temperatura más alta, comprendida entre 50 °C y 150 °C, por medio de una operación de precalentamiento con un intercambiador o una caldera en el momento cuando la temperatura de la pared está lo suficientemente baja para no formar gomas.

Por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) puede ventajosamente ser enfriado, o precalentado, si es necesario, o mantenido a la misma temperatura como la de la salida de la separación de la etapa b), antes de ser reciclada corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento, de acuerdo con la temperatura y la velocidad de flujo de las provisiones y del hidrógeno, de tal forma que la temperatura de la corriente de entrada, que comprende dicha mezcla de provisiones con por lo menos una parte de dicho líquido hidro tratado vertido y un gas rico en hidrógeno, está comprendida entre 180 y 230 °C, preferiblemente comprendida entre 180 y 220 °C y aún más preferiblemente comprendida entre 180 y 210 °C y aún más preferiblemente a una temperatura igual a los 200 °C.

En el caso en el que por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) de separación es precalentado antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento, dicho vertido opcionalmente pasa dentro de por lo menos un intercambiador y/o por lo menos una caldera antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento, de tal forma que se ajuste la temperatura de dicho hidro tratamiento y del líquido reciclado vertido.

En el caso en donde por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) de separación es enfriado antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento, dicho vertido

opcionalmente pasa dentro de por lo menos un intercambiador y/o por lo menos una torre de enfriamiento antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento, de tal forma que se ajuste a las temperaturas de dicho hidro tratamiento y del líquido reciclado vertido.

El uso del reciclaje corriente arriba desde la primera zona catalizadora de por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido y separado desde la etapa b) es cuál puede ser ya sea enfriado o precalentado, de ser necesario, o mantenido la misma temperatura a aquella de la salida de la etapa b) de separación, por lo tanto permite que la temperatura de la corriente que entra dicha primera zona catalizadora sea ajustada según sea requerido. Por lo tanto, el incremento en la temperatura de las provisiones es causado por la mezcla con un líquido más caliente, y no por el contacto con una pared calentada. En el caso en el cual el líquido hidro tratado vertido es precalentado, este permite que el incremento de temperaturas se ha limitado localmente. De hecho durante un calentamiento en un intercambiador de calor o en una caldera, para alcanzar las temperaturas T de referencia dadas, la temperatura en el lado caliente necesariamente debe ser mayor que T con el objetivo de llevar a cabo la transferencia de calor de forma económica. Es bien conocido por una persona con habilidad el arte y el flujo de calor a través de una pared depende primeramente en la diferencia en temperatura en cualquier lado de dicha pared y en la superficie de intercambio. Una pequeña diferencia en temperatura entre el lado frío y el lado caliente significará, para una cantidad de calor intercambiado dado, una superficie de intercambio de mayor tamaño. Como un resultado, la temperatura de la pared en contacto con el fluido frío es más alta que la temperatura deseada comúnmente llamada temperatura de piel. El calentamiento por la mezcla directa con un fluido caliente por lo tanto permite que el efecto de la temperatura de piel se ha evitado y

por lo tanto las zonas de temperaturas altas sean limitadas. Este tipo de calentamiento por mezcla con un líquido caliente inerte por lo tanto permite que las reacciones no deseadas descritas anteriormente sean limitadas, y que la temperatura a la cual la corriente entra la primera zona catalizadora de la etapa a) sea ajustada de tal forma que inicie la reacción de hidrogenación de las insaturaciones, preferiblemente a una temperatura tan baja como sea posible, mientras aún se controla la naturaleza exotérmica de estas reacciones por un efecto de dilución de las especies reactivas.

La energía necesitada para la reacción y más precisamente para el ajuste de la temperatura mínima necesaria para la activación de las reacciones de saturación de los enlaces dobles es por lo tanto principalmente alcanzada por mezcla, corriente arriba desde una primera zona catalizadora, dichas provisiones de una fuente renovable y un gas rico en hidrógeno, con un reciclaje del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) de separación, habiendo sido opcionalmente sujeto a un ajuste de temperatura y preferiblemente habiendo sido precalentado o enfriado.

De acuerdo con la invención, una corriente de gas rico en hidrógeno es mezclada con dicha provisión fresca y/o con una parte del líquido hidro tratado vertido, preferiblemente corriente arriba desde una primera zona catalizadora. La corriente de gas rico en hidrógeno puede ventajosamente venir de un suministro de hidrógeno y/o del reciclaje del vertido gaseoso desde la etapa b) de separación, el vertido gaseoso conteniendo un gas rico en hidrógeno habiendo sido previamente sometido a uno o más tratamientos intermedios de purificación antes de ser reciclado y mezclado con la provisión y/o con una parte del líquido hidro tratado vertido.

Corriente arriba desde la primera zona catalizadora, la corriente gaseosa rica en hidrógeno puede ventajosamente ser calentada o enfriada, de acuerdo al caso.

Por lo tanto, la corriente de gas rico en hidrógeno puede ventajosamente ser precalentado o enfriado, antes de ser mezclado con una parte del líquido hidro tratado vertido y/o con las provisiones o después de ser mezclado con una parte de dicho líquido hidro tratado vertido y/o con las provisiones, de tal forma que se ajuste la temperatura entrada de la corriente que entra la primera zona catalizadora.

Por lo tanto, las condiciones de temperatura utilizadas a la entrada de la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con la invención permite que la reacción de hidrogenación de las insaturaciones sea iniciada mientras que todavía se controla la naturaleza exotérmica de estas reacciones, de tal forma que la variación en temperatura entre la corriente de entrada, comprendiendo dichas provisiones mezcladas con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas rico en hidrógeno, y el vertido que deja la primera zona de reacción es ventajosamente limitado a entre 50 a 60 °C. Por lo tanto, el vertido deja la primera zona catalizadora a una temperatura ventajosamente comprendida entre 200 y 320 °C, preferiblemente comprendida entre 230 y 290 °C, muy preferiblemente comprendida entre 230 y 280 °C y más preferiblemente comprendida entre 230 y 270 °C y aún más preferiblemente la temperatura no excede los 260 °C.

Este principio por lo tanto permite la operación a temperaturas reducidas en la parte superior de la primera sola catalizadora y por lo tanto bajar de forma general los niveles de temperatura promedio de la zona de reacción, lo cual favorece las reacciones de hidrogenolisis y por lo tanto el rendimiento de gasóleo y/o base de queroseno.

El grado de hidrogenación de las insaturaciones de los triglicéridos de las provisiones a la salida de la primera zona catalizadora, por ejemplo la saturación de dichas provisiones por lo tanto obtenida es monitoreada midiendo los índices de yodo de acuerdo con el estándar NF ISO 3961. El grado de hidrogenación de las insaturaciones de dichas provisiones es ventajosamente comprendida entre 70 y 80% de mol por ejemplo 80% del número de insaturaciones presentes en las provisiones iniciales son saturados.

La liberación de calor por la saturación de enlaces dobles permite la elevación de la temperatura del medio de reacción y el inicio de las reacciones de desoxigenación por los mecanismos de hidro desoxigenación y de descarboxilación / decarbonilación en dicha primera zona catalizadora.

El grado de desoxigenación en porcentaje molar es monitoreado midiendo las concentraciones de oxígeno por medio de un análisis elemental.

En la primera zona catalizadora, las condiciones de operación utilizadas permiten un grado de desoxigenación comprendido entre un 30 y 50% y preferiblemente entre un 35 y 40% de mol sea alcanzado, por ejemplo que 30 a 50% de mol del oxígeno presente es convertido.

De acuerdo con la invención, la etapa a) de hidro tratamiento comprende por lo menos dos zonas catalizadoras y preferiblemente la etapa a) comprende dos zonas catalizadoras.

Los catalizadores de hidro tratamientos utilizados en la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con la invención contiene una función hidro-

deshidrogenación que comprende por lo menos un grupo de metal VIII y/o por lo menos un grupo de metal VIB y un soporte escogido del grupo formado por alúmina, silicio, sílice-alúminas, magnesio, arcillas y mezcla de por lo menos dos de estos minerales. Dicho soporte también puede ventajosamente contener otros compuestos y por ejemplo óxidos escogidos del grupo formado por óxido de boro, circonio, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. El soporte está preferiblemente constituido por alúmina y muy preferiblemente por alúmina η , δ o γ .

Preferiblemente, dicho catalizador ventajosamente comprende por lo menos un grupo de metal VIII escogido del níquel y cobalto y por lo menos un grupo del metal VIB escogido del molibdeno y tungsteno, solos o mezclados.

Preferiblemente, el elemento del grupo VIII es níquel y el elemento del grupo VIB es molibdeno y dicho catalizador tiene contenidos de óxido de níquel comprendidos entre 0.5% por peso y 10% por peso y preferiblemente entre 1% por peso y 5% por peso y un contenido de trióxido de molibdeno comprendido entre 1% por peso y 30% por peso y preferiblemente entre 5% por peso y 25% por peso, en un soporte de mineral de alúmina amorfo, los porcentajes siendo expresados en % por peso relativo al peso total del catalizador.

Dicho catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con la invención también puede contener ventajosamente por lo menos un elemento de dopaje escogido de fósforo y boro. Este elemento puede ser introducido ventajosamente dentro la matriz o preferiblemente ser depositado en el soporte. El silicio también puede ser depositado ventajosamente en el soporte, solo o con el fósforo y/o boro y/o flúor.

El contenido de óxido por peso de dicho elemento de dopaje es ventajosamente menos que un 20% y preferiblemente menos que un 10% y es habitualmente de forma ventajosa por lo menos 0.001%.

Los metales de los catalizadores utilizados en la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con invención son ventajosamente metales sulfidizados o fases metálicas.

En el caso en donde los metales son sulfidizados, los métodos de sulfidación son métodos estándar, conocidos por cualquier persona con habilidad en el arte.

Las reacciones en la primera zona catalizadora son llevados a cabo de forma ventajosa a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 3 MPa y 10 MPa y aún más preferiblemente entre 3 MPa y 6 MPa, a una velocidad de espacio por horas comprendida entre 0.1 h^{-1} y 10 h^{-1} y preferiblemente entre 0.2 y 5 h^{-1} . La corriente que entra la primera zona catalizadora, comprende dicha mezcla de provisiones con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas rico en hidrógeno, es traído a ser contacto con el catalizador en la presencia de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno mezclado con las provisiones o con el vertido hidro tratado o con la mezcla de los dos en la entrada de la primera zona catalizadora es tal que la proporción de hidrógeno/provisiones está comprendida entre 200 y 2000 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de provisiones, preferiblemente comprendida entre 200 y 1800 y muy preferiblemente entre 500 y 1600 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de provisiones.

Las provisiones de fuentes renovables generalmente también contienen varias impurezas y en particular heteroátomos tales como el nitrógeno. Los contenidos de nitrógeno encontrados están comprendidos entre 1 y 100 ppm por peso para los aceites vegetales, pero puede alcanzar 1% por peso en particular en provisiones tales como ciertas grasas animales.

Sin embargo, el nitrógeno es un veneno de los catalizadores de hidro isomerización opcionalmente utilizado corriente abajo del método de tratamiento

de acuerdo con invención con el objetivo de obtener una base de gasóleo de buena calidad y/o un corte de queroseno que se ajuste a las especificaciones.

Una forma de retirar el nitrógeno es llevar a cabo una reacción de hidro desnitrogenación con el objetivo de convertir las moléculas que contienen nitrógeno en amoníaco que puede ser fácilmente eliminado.

El nivel de temperatura alcanzado después de la saturación de los enlaces dobles y la desoxigenación, que fue intencionalmente limitado como se describió anteriormente, no es suficiente para permitir la hidro desnitrogenación. Más aún, la hidro desnitrogenación es una relación caracterizada por la cinética relativamente lenta, la cual necesita altos niveles de temperatura para obtener una conversión casi total, para tiempos de residencia razonables, y por lo tanto condiciones más severas que las reacciones de la hidro desoxigenación y la descarboxilación / decarbonilación.

De acuerdo con invención, el nivel de temperatura necesario para la hidro desnitrogenación es provista inyectando por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido, precalentado anteriormente, preferiblemente a través de por lo menos un intercambiador y/o a través de por lo menos una caldera o cualquier otro método de calentamiento conocido por una persona con habilidad el arte tal como por ejemplo microondas, en la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera.

De acuerdo con el método de acuerdo con invención, el vertido desde la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b), dicho líquido vertido siendo precalentado con anterioridad, dentro de las siguientes zona o zonas catalizadoras y preferiblemente dentro de las siguientes zona catalizadora llamada segunda

zona catalizadora, a una temperatura comprendida entre 260 y 320 °C, preferiblemente una temperatura comprendida entre 280 y 320 °C y aún más preferiblemente a una temperatura mayor que los 300 °C, de acuerdo con la etapa a) de hidro tratamiento.

Por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) es por lo tanto precalentado con anterioridad por el pasaje opcional a través de por lo menos un intercambiador y/o por lo menos una caldera u otro medio de calentamiento conocido por una persona con habilidad el arte, antes de ser reciclado corriente arriba desde cada zona catalizadora de la etapa a) debido tratamiento después de la primera zona catalizadora. Esto hace posible ajustar la temperatura de dicho líquido hidro tratado y reciclado vertido y darle un giro a la mezcla constituida por el vertido de la primera zona catalizadora con por lo menos una parte de dicho líquido hidro tratado vertido a condiciones de temperatura que favorecen la reacción de hidro desnitrogenación.

El reciclaje de por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido, precalentado con anterioridad, corriente arriba de cada zona catalizadora de la etapa a) debido tratamiento después de la primera zona catalizadora por lo tanto permite el calentamiento indirecto del vertido desde la primera zona catalizadora y el ajuste de la temperatura a la entrada de las siguientes zonas catalizadoras a una temperatura comprendida entre 260 y 320 °C, de tal forma que se tengan condiciones de temperatura que favorezcan la reacción de hidro desnitrogenación y llevar a cabo la desoxigenación del vertido parcialmente desoxigenado.

Otra corriente de calentamiento está ventajosamente constituida por un vertido gaseoso rico en hidrógeno del suministro de hidrógeno y/o del vertido gaseoso de

la etapa b) de separación. Por lo menos parte de este vertido gaseoso rico en hidrógeno del suministro de hidrógeno y/o del vertido gaseoso de la etapa b) de separación es ventajosamente inyectado mezclado con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) o separadamente, corriente arriba desde cada zona catalizadora de la etapa a) después de la primera zona catalizadora y preferiblemente corriente arriba de la segunda zona catalizadora. La corriente gaseosa rica en hidrógeno puede por lo tanto de forma ventajosa ser precalentada mezclada con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido o precalentado separadamente antes de mezclarse preferiblemente por el pasaje opcional a través de por lo menos un intercambiador y/o por lo menos una caldera o cualquier otro medio de calentamiento conocido por una persona con habilidad en el arte.

Gracias a las diferentes corrientes de calentamiento, las condiciones de temperatura utilizadas en las zonas catalizadoras que siguen a la primera y preferiblemente en la segunda zona catalizadora son más favorables a la cinética de hidro desnitrogenación que las condiciones de temperatura utilizadas en la primera zona catalizadora y también permite que una mayoría de las reacciones de desoxigenación sean llevadas a cabo.

El grado de desoxigenación es monitoreado midiendo la concentración de oxígeno por medio de análisis elemental.

En la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera zona catalizadora y preferiblemente en la segunda zona catalizadora, las condiciones de operación utilizadas permiten un grado de desoxigenación mayor que el 60% y preferiblemente mayor que 90% pueda ser obtenido, por ejemplo una proporción general de desoxigenación sobre toda la primera y subsecuentes zonas comprendida entre el 80 y 100% y preferiblemente entre el 95 y 100%.

Adicionalmente, las condiciones de operación utilizadas también permiten un contenido de nitrógeno del vertido hidro tratado de menos de 5 ppm, preferiblemente menos de 2 ppm y muy preferiblemente, menos de 1 ppm sean obtenidos al final de la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera zona catalizadora y preferiblemente la segunda zona catalizadora, el contenido de nitrógeno siendo medido de acuerdo con el estándar ASTM D4629-2002.

El catalizador de hidro tratamiento utilizado en la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con la invención y preferiblemente la segunda zona catalizadora, es ventajosamente idéntica a o diferente del utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a).

Un catalizador preferido ventajosamente contiene una función de hidrodeshidrogenación que comprende por lo menos un grupo de metal VIII y/o por lo menos un grupo de metal VIB y un soporte escogido del grupo formado por alúmina, silicio, las silicé-aluminas, magnesio, arcillas y mezclas de por lo menos dos de estos minerales. Dicho soporte también puede contener de forma ventajosa otros compuestos y por ejemplo óxidos escogidos del grupo formado por óxido de boro, circonio, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. Preferiblemente, de soporte está constituido por alúmina y muy preferiblemente por alúmina η , δ o γ .

Preferiblemente, dicho catalizador comprende de forma ventajosa por lo menos un grupo de metal VIII escogido del níquel y cobalto y por lo menos un grupo de metal VIB escogido del molibdeno y tungsteno, solos o mezclados.

Preferiblemente, el elemento del grupo VIII es níquel y el elemento del grupo VIB es molibdeno y dicho catalizador comprende un contenido de óxido de níquel comprendido entre 0.5% por peso y 10% por peso y preferiblemente entre 1% por peso y 5% por peso y un contenido de trióxido de molibdeno comprendido entre

1% por peso y 30% por peso y preferiblemente entre 5% por peso y 25% por peso, en un soporte de mineral de alúmina amorfo, los porcentajes están expresados en % por peso relativo al peso total del catalizador.

Dicho catalizador utilizaban la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con la invención también puede contener de forma ventajosa por lo menos un elemento de dopaje escogido del fósforo y boro. Este elemento puede ser introducido de forma ventajosa dentro de la matriz o preferiblemente depositado en soporte. El silicio también puede ser depositado de forma ventajosa en soporte, solo o con el fósforo y/o boro y/o flúor.

El contenido de óxido por peso de dicho elemento de dopaje es ventajosamente menor que un 20% y preferiblemente menor que un 10% y es usualmente de forma ventajosa por lo menos 0.001%.

Los metales de los catalizadores utilizados en la primera zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con la invención son ventajosamente metales sulfidizados o fases metálicas.

Las reacciones en la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera zona catalizadora son ventajosamente llevadas a cabo a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 3 MPa y 10 MPa y aún más preferiblemente entre 3 MPa y 6 MPa, a una velocidad espacial por hora comprendida entre 0.1 h^{-1} y 10 h^{-1} y preferiblemente entre 0.2 y 5 h^{-1} . La cantidad total de hidrógeno mezclado a la entrada de la segunda zona catalizadora con el vertido de la primera zona o con parte del líquido hidro tratado vertido o con la mezcla de los dos es tal que la proporción de hidrógeno/hidrocarburos que entran a la zona o zonas catalizadoras que siguen de la primera está comprendida entre 200 y 2000 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de provisiones, preferiblemente comprendida

entre 200 y 1800 y muy preferiblemente entre 500 y 1600 Nm³ de hidrógeno/m³ de provisiones. Para obtener estas condiciones una corriente de gas rico en hidrógeno es ventajosamente mezclado con la corriente que va corriente arriba desde la segunda zona catalizadora. La corriente de gas rico en hidrógeno puede ventajosamente venir de un suministro de hidrógeno y/o el reciclaje de vertido gaseoso desde la etapa b) de separación, el vertido gaseoso conteniendo un gas rico en hidrógeno del cual previamente ha sido sometido a uno o más tratamientos de purificación intermedio antes de ser reciclado y mezclado.

Más aún, la minimización de las corrientes en la entrada de la zona o zonas catalizadoras continúan de la primera limita la disolución de los compuestos que contienen nitrógeno. La minimización del líquido reciclado por lo tanto favorece las cinéticas de hidro desnitrogenación, desde que éstas son una función de la concentración de compuestos que contienen nitrógeno. Por lo tanto es beneficioso minimizar el líquido hidro tratado reciclado.

La velocidad general de reciclaje del método de acuerdo con la reivindicación es definida por la proporción de la velocidad de flujo de masa del total del producto hidro tratado reciclado en kilogramos a la velocidad de flujo de masa de las provisiones frescas en kilogramos.

La proporción general de reciclaje del método de acuerdo con la invención es ventajosamente comprendida entre 0.5 y 5 y preferiblemente entre 0.5 y 4, preferiblemente entre 0.5 y 3, muy preferiblemente mayor que 0.5 y estrictamente menor que 3 y aún más preferiblemente estrictamente menor que 3.

El uso de velocidades de reciclaje general bajas es permitida por un uso ventajoso de los calores de la reacción, combinados con una temperatura tan baja como sea

posible a la entrada de cada zona catalizadora. La minimización de la velocidad del flujo hidráulico en la primera zona catalizadora con lleva a reducir significativamente los costos de inversión y los costos de operación.

Más aún, la minimización de la velocidad de reciclaje en la unidad, que conlleva a una disolución más pequeña de los compuestos que contienen nitrógeno, combinada con una alta temperatura permitida debido al suministro de una corriente caliente a la entrada de la segunda zona catalizadora, conlleva a cinéticas de hidro desnitrogenación más altas y por lo tanto permite una cantidad optimizada de catalizador.

El control de la temperatura y la velocidad de reciclaje del líquido caliente o muy caliente a la entrada de cada zona catalizadora asegura la flexibilidad del método suministrando calor necesario al inicio de las reacciones mientras todavía se controla el aumento en temperatura. De hecho, una parte de la energía liberada por las reacciones llevadas a cabo servirán para calentar tanto las provisiones como el reciclado. El resultado es un pequeño aumento en la temperatura. El control del incremento en temperatura de los medios de reacción permite que las cinéticas de las reacciones, ellas mismas exotérmicas, puedan ser influenciadas. Esto permite que los riesgos de escape sean limitados para una operación en completa seguridad y permite que la conversión deseada sea alcanzada en cada zona catalizadora.

Preferiblemente, las diferentes zonas catalizadoras de la etapa a) de hidro tratamiento están situadas en uno o más reactores y preferiblemente en un solo reactor.

En el caso en el que éstas están situadas en un solo reactor, las diferentes zonas catalizadoras están constituidas por varias camas catalizadoras, opcionalmente separadas por zonas de saciamiento líquido o gaseoso.

Preferiblemente, la etapa a) comprende dos zonas catalizadoras situadas en uno o en dos reactores. La primera zona catalizadora es ventajosamente una zona de hidrogenación en la cual la mayoría de los enlaces dobles son hidrogenados y la liberación de calor por la reacción de hidrogenación es ventajosamente utilizada para iniciar las reacciones de desoxigenación y la segunda zona catalizadora es ventajosamente una zona de desoxigenación (descarboxilación e hidro desoxigenación) e hidro desnitrogenación en la cual la mayoría de las reacciones de la desoxigenación e hidro desnitrogenación toman lugar.

Etapas b)

De acuerdo con la etapa b) del método a la prevención, el vertido de la etapa a) de hidro tratamiento es sometida a una etapa que permite la separación de un vertido gaseoso y un líquido hidro tratado vertido del cual por lo menos una parte es reciclado corriente arriba desde cada zona catalizadora de la etapa a).

El vertido gaseoso contiene principalmente hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, hidrocarburos livianos con 1 a 5 átomos de carbono y vapor de agua. El objetivo de esta etapa es por lo tanto separar los gases de los líquidos, y en particular recuperar los gases ricos en hidrógeno y por lo menos un líquido hidro tratado vertido preferiblemente que tenga un contenido de nitrógeno de menos de 1 ppm por peso.

Por lo menos una parte del vertido gaseoso rico en hidrógeno de la etapa b) de separación que preferiblemente ha sido sometida a un tratamiento de purificación con el objetivo de desconcentrar las impurezas de la reacción presentes en el vertido gaseoso en el momento de la etapa b) de separación puede de forma ventajosa ser inyectado ya sea mezclado con por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) o separadamente, corriente arriba desde una zona catalizadora de la etapa a).

La etapa de separación puede ventajosamente ser implementada por cualquier método conocido por una persona con habilidad en el arte tal como por ejemplo la combinación de uno o más separadores de presión alta y/o baja, y/o destilación y/o etapas del despoje de la presión alta y/o baja.

El líquido hidro tratado vertido esta esencialmente fluido por n-parafinas que pueden ser incorporadas en el fondo de gasóleo y/o el fondo de queroseno. De tal forma que se mejoren las propiedades de temperatura baja de este líquido hidro tratado vertido, una etapa de hidro isomerización es necesaria para convertir las n-parafinas en parafinas ramificadas que tengan mejores propiedades de la temperatura. Por lo menos una parte, y preferiblemente todas, del líquido hidro tratado vertido no reciclado es sometido entonces a una etapa de hidro isomerización opcional en la presencia de un catalizador selectivo de hidro isomerización.

La etapa de hidro isomerización es ventajosamente llevada a cabo en un reactor separado. Los catalizadores de hidro isomerización utilizados son ventajosamente de tipos bifuncionales, por ejemplo estacionan una función hidro/deshidrogenación y una función de hidro isomerización.

El catalizador de hidro isomerización ventajosamente comprende por lo menos un grupo de metal VIII y/o por lo menos un grupo de metal VIB como función de hidro deshidrogenación y por lo menos un tamiz molecular un soporte del mineral amorfo como función de hidro isomerización.

El catalizador de hidro isomerización ventajosamente comprende ya sea por lo menos un grupo de metal precioso VIII preferiblemente escogido de platino o paladio, activo en su forma reducida, o por lo menos un grupo de metal VIB, preferiblemente escogido del molibdeno o tungsteno, en combinación con por lo menos un grupo de base metal VIII, preferiblemente escogido del níquel y cobalto, utiliza preferiblemente en su forma sulfidizada.

En el caso en donde el catalizador de hidro isomerización comprende por lo menos un grupo de metal precioso VIII, el contenido total de metal precioso del catalizador de hidro isomerización utilizaban la etapa c) del método de acuerdo con invención es ventajosamente comprendido entre 0.01% por peso y 5% por peso relativo al catalizador finalizado, preferiblemente entre 0.1% por peso y 4% por peso y muy preferiblemente entre 0.2% por peso y 2% por peso.

Preferiblemente, el catalizador de hidro isomerización está comprendido de platino o paladio y preferiblemente el catalizador de hidro isomerización está comprendido de platino.

En el caso en el cual el catalizador de hidro isomerización comprende por lo menos un grupo de metal VIB en combinación con por lo menos un grupo de base metal VIII, el contenido de grupo de metal VIB del catalizador de hidro isomerización utilizado en la etapa c) del método de acuerdo con invención es

ventajosamente comprendido, en equivalente de óxido, entre 5% por peso y 40% por peso relativo con el catalizador finalizado, preferiblemente entre 10% por peso y 35% por peso y muy preferiblemente entre 15 y 30% por peso y el contenido del grupo de metal VIII de dicho catalizador es ventajosamente comprendido, en equivalente de óxido, entre 0.5% por peso y 10% por peso relativo al catalizador finalizado, preferiblemente entre 1% por peso y 8% por peso y muy preferiblemente entre 1.5% por peso y 6% por peso.

La función metálica hidro/des hidrogenación puede ventajosamente ser introducida en dicho catalizador por cualquier método conocido por una persona con habilidad del arte, tal como por ejemplo comezclado, impregnación en seco, impregnación de intercambio.

De acuerdo con una materialización preferida, dicho catalizador de hidro isomerización comprende por lo menos un soporte de mineral amorfo como función hidro isomerizante, dicho soporte de mineral amorfo siendo escogido de las sílice-alúminas y alúminas silicatadas y preferiblemente las sílice-alúminas.

Un catalizador de hidro isomerización preferido comprende una fase activa basada en el níquel y tungsteno y un soporte de mineral de sílice-alúmina amorfo, dicho catalizador siendo preferiblemente en la forma de sulfuro.

De acuerdo con otra materialización preferida, dicho catalizador de hidro isomerización comprende por lo menos un filtro molecular, preferiblemente por lo menos un tamiz molecular de zeolita y más preferiblemente por lo menos un tamiz molecular de zeolita 10 MR de una dimensión como función hidro isomerizante.

Los filtros moleculares de zeolita están definidos en la clasificación "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier al cual la presente aplicación también se refiere. Las y-zeolitas están clasificadas allí de acuerdo con el tamaño de sus poros o aberturas de canal.

Los filtros moleculares de zeolita 10 MR de una dimensión tienen poros o canales de los cuales aberturas definida por un anillo con 10 átomos de oxígeno (aberturas de 10 MR). El canal del tamiz molecular de zeolita que tenga una abertura de 10 MR son ventajosamente canales no interconectados de una dimensión que se abre directamente en la parte externa de dicha zeolita. Los filtros moleculares de zeolita de 10 MR de una dimensión presentes en dicho catalizador de hidro isomerización ventajosamente comprenden silicio y por lo menos un elemento T escogido del grupo formado por aluminio, hierro, galio, fósforo y boro, preferiblemente aluminio. Los radios de Si/Al de las zeolitas descritas anteriormente son ventajosamente aquellas obtenidas durante la síntesis u obtenida después de los tratamientos post síntesis de desaluminación bien conocidos por una persona con habilidad en el arte, tales como tratamientos hidro termales no limitantes seguidos o no por ataques de ácido o también ataques directos de ácido por soluciones de mineral o ácidos orgánicos. Preferiblemente, éstos son prácticamente en su totalidad, en forma de ácido, por ejemplo la proporción atómica entre el catión de compensación monovalente (por ejemplo el sodio) y el elemento T insertado dentro de la red cristalina del sólido es ventajosamente menor que 0.1, preferiblemente menor que 0.05 y muy preferiblemente menor que 0.01. Por lo tanto, las zeolitas incluidas en la composición de dicho catalizador selectivo de hidro isomerización son

ventajosamente calcinadas e intercambiadas por, por lo menos un tratamiento con una solución de por lo menos una sal de amonio de tal forma que se obtiene la forma de amonio de las zeolitas que una vez calcinadas llevaron a la forma ácida de dichas zeolitas.

Dicho tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión de dicho catalizador de hidro isomerización es ventajosamente escogido de los filtros moleculares de zeolita del tipo estructural TON, tales como NU-10, FER, tales como ferrierite, EUO, escogidos de EU-1 y ZSM-50, utilizado sólo o mezclado, o los filtros moleculares de zeolita ZSM.48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, utilizados solos o mezclados.

Preferiblemente, dicho tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión escogido de entre los filtros molecular de zeolita ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 y COK-7, utilizado sólo o mezclados. Aún más preferiblemente, dicho tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión escogido de entre los filtros moleculares de zeolita ZSM-48 y ZBM-30, utilizados solos o mezclados.

Muy preferiblemente, dicho tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión es ZBM-30 y aún más preferiblemente, dicho tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión es ZBM-30 sintetizado con el agente de estructuración orgánico trietilentetramina.

La zeolita ZBM-30 está descrita en la patente EP-A-46 504, y la zeolita COK-7 está descrita en las solicitudes de patentes EP 1 702 888 A1 o FR 2 882 744 A1.

La zeolita IZM-1 está descrita en la solicitud de patente FR-A-2 911 866 y la zeolita ZSM 40 está descrita en Schlenker, J. L. Rohrbaugh, W. J., Chu, P.,

Valyocsik, E. W. y Kokotailo, G. T. Título: The framework topology of ZSM-48: a high silica zeolite Reference: Zeolites, 5, 355-358 (1985) Material "ZSM-48".

Las zeolitas del tipo estructural TON están descritas en el trabajo "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 5th Revised edition, 2001, Elsevier.

La zeolita del tipo estructural TON está descrita en el trabajo "Atlas of Zeolite Structure Types" citado anteriormente y, con respecto a la zeolita NU-10, en las patentes EP-65400 y EP-77624.

La zeolita del tipo estructural FER está descrita en el trabajo "Atlas of Zeolite Structure Types" citado anteriormente.

El contenido del tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión está ventajosamente comprendido entre 5% por peso y 95% por peso preferiblemente entre 10% por pesos y 90% por peso, más preferiblemente entre 15% por peso y 85% por peso y muy preferiblemente entre 20% por peso y 80% por peso relativo con el catalizador finalizado.

Preferiblemente, dicho catalizador de hidro isomerización también comprende un enlace constituido por una matriz de mineral poroso. Dicho enlace puede ventajosamente ser utilizado durante la etapa de darle forma ha dicho catalizador de hidro isomerización.

Preferiblemente, la forma es llevada a cabo con un enlace que está constituido por una matriz que contiene alúmina, en todas sus formas conocidas por una persona con habilidad el arte, y muy preferiblemente con una matriz que contenga alúmina gamma.

Los catalizadores de hidro isomerización obtenidos son formados como granos de diferentes tamaños y formas. Éstos son generalmente utilizados en la forma de extruidos cilíndricos o extruido multilobulado tales como bilobulada, trilobulado, multilobulado de forma derecha o enroscada, pero puede opcionalmente ser fabricados y utilizados en la forma de polvos pulverizados, tabletas, anillos, esferas, ruedas. Otras técnicas fuera de la extrusión, tales como realización de tabletas o recubrimiento de partículas, puede ser utilizadas de forma ventajosa.

En el caso en donde el catalizador de hidro isomerización contiene por lo menos un metal precioso, el contenido de metal precioso de dicho catalizador de hidro isomerización debe ser reducido de forma ventajosa. Uno de los métodos preferidos para llevar a cabo la reducción del metal es tratando bajo hidrógeno a una temperatura comprendida entre 150 °C y 650 °C y una presión total comprendida entre 1 y 25 MPa. Por ejemplo, una reducción consiste en una nivelación a 170 °C por dos horas después un incremento de temperatura a 450 °C a una velocidad de 1 °C/min después una nivelación de dos horas a 450 °C; a través de esta etapa de reducción, la velocidad de flujo hidrógeno es 1000 m³ normal de hidrógeno / m³ de catalizador con la presión constante total mantenida a 0.1 MPa. Cualquier método de reducción ex-situ puede de forma ventajosa ser prevista.

En la zona de hidro isomerización, las provisiones son contactadas, en la presencia de hidrógeno, con dicho catalizador de hidro isomerización, a temperaturas y presiones de operación que ventajosamente permiten que la hidro isomerización de las provisiones que no se convierte pueda ser llevada a cabo. Eso significa que la hidro isomerización es llevar a cabo una conversión de la

fracción de 150 °C⁺ a la fracción de 150 °C⁻ de menos del 20% por peso, preferiblemente menos del 10% por peso y muy preferiblemente menos del 5% por peso.

Por lo tanto, la etapa opcional de hidro isomerización opera a una temperatura comprendida entre los 150 y 500 °C, preferiblemente entre los 150 °C y 450 °C, y muy preferiblemente entre los 200 °C y 450 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 2 MPa y 10 MPa y muy preferiblemente entre 1 MPa y 9 MPa, a una velocidad espacio por cada hora ventajosamente comprendida entre 0.1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, preferiblemente entre 0.2 y 7 h⁻¹ y muy preferiblemente entre 0.5 y 5 h⁻¹, a una velocidad de flujo de hidrógeno tal que el ratio de volumen de hidrógeno/hidrocarburos esta ventajosamente comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de provisiones, entre 100 y 1000 m³ normal de hidrógeno por m³ de provisiones y preferiblemente entre 150 y 1000 m³ normales de hidrógeno por m³ de provisiones.

Preferiblemente, la etapa opcional de hidro isomerización opera en co corriente.

El vertido de hidro isomerización es por lo tanto ventajosamente sujeto a por lo menos parcialmente, y preferiblemente de forma total, a una o más separaciones. El objetivo de esta etapa es separar los gases de los líquidos, y en particular recuperar los gases ricos en hidrógeno que también pueden contener fracciones livianas tales como el corte C₁ – C₄, por lo menos un corte de gasóleo (corte de 250 °C+) y de queroseno (corte de 150-250 °C) de buena calidad y un corte de nafta. El uso dado al corte del Nafta no es el objetivo de la presente invención, pero este corte puede ventajosamente ser enviado a una corriente de rompimiento o unidad de reforma catalítica.

Los productos, bases de gasóleo y de queroseno, obtenidos de acuerdo con el método de acuerdo con la invención y en particular después de la hidroisomerización tienen excelentes características.

La base de gasóleo obtenida después de mezclar un gasóleo de petróleo de una provisión renovable tal como carbón o biomasa lignocelulósica, y/o con un aditivo, es de excelente calidad:

- su contenido de sulfuro es menor que 10 ppm por peso.
- su contenido total de aromáticos es menos que 5% por peso, y el contenido de poliaromáticos menos que 2% por peso.
- el número cetano es excelente, mayor de 55.
- la densidad es menor que 840 kg/m^3 , más frecuentemente mayor que 820 kg/m^3 .
- su viscosidad cinética a 40°C es de 2 a $8 \text{ mm}^2/\text{s}$.
- Sus propiedades de estabilidad a baja temperatura son compatibles con los estándares vigentes, con un punto de conexión de filtro frío por debajo de -15°C y un punto de nube debajo de los -5°C .

El corte de queroseno obtenido después de mezclar con un queroseno de petróleo de una provisión renovable tal como carbón o biomasa lignocelulósica y/o con un aditivo tiene las siguientes características:

- una densidad comprendida entre 775 y 840 kg/m^3
- una viscosidad a -20°C de menos de $8 \text{ mm}^2/\text{s}$
- un punto de desaparición de cristales por debajo de los -47°C
- un punto de flash por encima de los 38°C
- un punto de humeado por encima de los 25 mm.

Descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra una materialización preferida no limitante del método de acuerdo la invención en el cual la etapa a) comprende dos zonas catalizadoras situadas en dos reactores.

La provisión fresca (1) es introducida mezclada con una parte del líquido hidro tratado vertido (14) desde la zona de separación (60) por medio de un tubo (3). El gas rico en hidrógeno es mezclado por medio del tubo (17) con la provisión fresca. El gas rico en hidrógeno (17) viene de un suministro de hidrógeno (2) y un vertido gaseoso desde la zona de separación (60) por medio del tubo (8), el vertido gaseoso habiendo sido previamente expuesto a uno o más tratamientos intermedios de purificación antes de ser mezclado con la provisión fresca y reciclado por medio del tubo (15).

Corriente arriba desde la primera zona catalizadora (30), la provisión fresca, mezclada con una corriente gaseosa rica en hidrógeno, también es mezclada por medio del tubo (14) con por lo menos una parte del vertido hidro tratado desde el separador (60) por medio del tubo (11) de tal forma que se obtiene la temperatura buscada a la entrada de la primera zona catalizadora (30).

El vertido (4) desde la primera zona catalizadora (30) es entonces mezclado con un gas rico en hidrógeno por medio del tubo (19) y por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido por medio del tubo (13). El gas rico en hidrógeno (19) es obtenido calentando la corriente (18) desde una fuente de hidrógeno en una caldera (80). El vertido hidro tratado (13) es obtenido calentando la corriente (12) desde el separador (60) en una caldera (70) con el objetivo de ajustar la

temperatura de la mezcla en el tubo (5) a la entrada de la segunda zona catalizadora (40).

El vertido emitido desde la segunda zona catalizadora (40) por medio del tubo (6) entonces es sometido a una etapa de separación en el separador (60) con el objetivo de tener un líquido hidro tratado vertido (10) y un vertido gaseoso (8). El vertido gaseoso (8) es un gas rico en hidrógeno del cual una parte es tratado antes de ser reciclado corriente arriba desde las dos zonas catalizadoras (30) y (40). La corriente (10) está constituida por la mayor parte un producto hidro tratado en cual está dividido en dos corrientes, la corriente (11) que es reciclada corriente arriba desde las dos zonas catalizadoras después de haber sido recalentado opcionalmente o no y la corriente (20) que se envía directamente centro de una unidad de hidro isomerización no mostrada en la Figura 1.

El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitar, sin embargo, su alcance.

Ejemplo:

El aceite de soya está constituido en su mayor parte por triglicéridos cada molécula del cual comprende un promedio aproximado de 4.7 enlaces dobles. Esta figura es un promedio del número de insaturaciones presentes por moléculas de triglicéridos y obtenidos de la composición de los ácidos grasos típicos del aceite. Esta figura está definida como la proporción entre el número total de insaturaciones y el número de moléculas de triglicéridos.

El aceite de palma está constituido en su mayor parte por triglicéridos cada molécula del cual comprende un promedio aproximado de 2.1 enlaces dobles.

Esta diferencia en el número de enlaces dobles o insaturaciones se manifiesta por sí sola en muy diferentes calores de reacción. Estos dos aceites constituyen excelentes ejemplos para ilustrar la flexibilidad termal del método.

50 L/h de aceite de soya de una densidad de 920 kg/m³ que tiene un contenido de nitrógeno igual a 23 ppm por peso es introducido dentro de un primer reactor adiabatico, cargado con 31 L de un catalizador de hidro tratamiento que constituye la primera zona de catalización.

Las principales características de las provisiones de aceite de soya y de aceite de palma utilizadas en el método de acuerdo con la invención están listadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades de la provisión	Aceite de soya	Aceite de palma
<i>Análisis elemental</i>		
S [ppm por peso]	4	3
N [ppm por peso]	23	15
P [ppm por peso]	10	10
H [% por peso]	11.4	11.9
O [% por peso]	11.0	11.3
Composición en ácidos grasos (%)		
12:0	0.10	0.25
14:0		1.07
16:0		44.21
16:1		0.15
17:1		

18:0	3.73	4.45
18:1	22.98	39.89
18:2	54.13	9.62
18:3	8.67	0.37
Propiedades de vertido		
hidro tratado		
<i>Análisis elemental</i>		
S [ppm por peso]	< 0.3	< 0.3
N [ppm por peso]	< 0.4	< 0.4
P [ppm por peso]	< 1	< 1
O [% por peso]	< 0.2	< 0.2

La provisión, inicialmente a temperatura ambiente, es introducida dentro de la primera zona catalizadora mezclada con una parte del líquido hidro tratado vertido de la etapa b) de separación, dicho vertido teniendo una temperatura salida de 317 °C para el aceite de soya y una temperatura de 320 °C para el aceite de palma, y un gas rico en hidrógeno, la mezcla del vertido hidro tratado y el gas rico en hidrógeno siendo enfriados con anterioridad en un intercambiador a una temperatura de 230 °C en el caso de la provisión de aceite de soya y 260 °C en el caso de la provisión de aceite de palma.

1000 Nm³ de hidrógeno/m³ de provisión son introducidos dentro del primer reactor mezclado con anterioridad con el vertido hidro tratado. La velocidad de flujo del vertido hidro tratado dentro de la primera zona catalizadora es igual a 125 L/h en el caso de la aceite de soya y 50 L/h en el caso del aceite de palma.

Por lo tanto, la corriente que entra a la primera zona catalizadora, constituida por dicha mezcla de provisión con una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas rico en hidrógeno, es introducido dentro de dicha zona catalizadora a una temperatura de 200 °C para la aceite de soya y para la aceite de palma.

El catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidrotratamiento comprende 4% por peso de NiO, 21% por peso de MoO₃ y 5% por peso de P₂O₅ soportado en una alúmina gamma. Dicho catalizador tiene una proporción atómica de Ni/Mo igual a 0.4.

Los catalizadores soportados son preparados por impregnación seca del óxido precursor en solución luego sulfidizados in-situ, a una temperatura de 350 °C, antes de la prueba utilizando una provisión de gasóleo de destilación directa dentro de 2% por peso de dimetildisulfido (DMDS) agregado. Después de la sulfidación in situ en la unidad presurizada, la provisión de una fuente renovable constituida por aceite de soya o aceite de palma descrita en la Tabla 1 es pasada dentro del reactor.

Con el objetivo de mantener el catalizador en un estado sulfidizado, 50 ppm por peso de sulfuro en la forma de DMDS es agregado a la provisión. En las condiciones de reacción, la DMDS es totalmente descompuesta para formar metano y H₂S.

En la primera zona catalizadora, la presión es mantenida a 5 MPa, la velocidad espacial por hora es de 1.6 h⁻¹ y la cantidad total de hidrógeno es tal que la proporción hidrógeno/provisión es 1000 Nm³/h/m³.

Las condiciones de operación y más particularmente la temperatura de la corriente de entrada de 200 °C para la aceite de soya y para la aceite de palma, en la primera zona catalizadora permite la hidrogenación de la mayoría de insaturaciones de la provisión a temperaturas reducidas y la liberación de calor por esta reacción permite el inicio de la reacción de desoxigenación.

Como las relaciones de hidrogenación son exotérmicas, a temperatura a la salida del vertido de la primera zona catalizadora es de 260 °C en el caso de la aceite de soya y de 257 °C en el caso del aceite de palma.

Los grados de hidrogenación de las insaturaciones y grado de desoxigenación de las diferentes provisiones en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidrotratamiento están dadas en la Tabla 1.

El vertido de la primera zona catalizadora es entonces enviado dentro de una segunda zona catalizadora ubicada en un segundo reactor cargado con 50 L de un catalizador de hidrotratamiento, mezclado con vertido hidrotratado de la etapa de separación e hidrógeno. 500 Nm³ de hidrógeno/m³ de provisión son introducidos dentro del segundo reactor mezclados con anterioridad con el vertido hidrotratado. La velocidad de flujo del vertido hidrotratado introducido dentro de la segunda zona catalizadora es igual a 22.5 L/h en el caso de la aceite de soya y 12.5 L/h en el caso del aceite de palma.

La mezcla de vertido hidrotratado e hidrógeno que va hacia la segunda zona catalizadora es precalentado con anterioridad en una caldera a una temperatura de 427 °C en el caso de aceite de soya y 430 °C en el caso del aceite de palma.

La temperatura de la corriente que entra la segunda zona catalizadora, constituida por el vertido desde la primera zona catalizadora y la mezcla de vertido hidrotratado e hidrógeno, es por lo tanto ajustada a 292 °C en el caso de aceite de palma y 292 °C en el caso de aceite de soya.

El catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora es de la misma naturaleza que aquel utilizado en la primera zona, comprendiendo 4% por peso de NiO, 21%

por peso de MoO_3 y 5% por peso de P_2O_5 soportado en una alúmina gamma. Dicho catalizador tiene una proporción atómica de Ni/Mo igual a 0.4.

Esta es preparada y sulidizada de la misma forma que el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora. En la segunda zona catalizadora, la presión es mantenida a 5 MPa, la velocidad espacial por hora es de 1 h^{-1} y la cantidad total de hidrógeno es tal que la proporción hidrógeno/provisión es $500\text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$.

Las condiciones de temperatura utilizadas, es decir una temperatura de corriente igual a $292\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de aceite de soya y $292\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso del aceite de palma en la segunda zona catalizadora favorecen las cinéticas de hidro desnitrogenación y también permite que las reacciones de desoxigenación sean llevadas a cabo en la mayor parte de los casos. La temperatura salida de la segunda zona catalizadora del vertido hidro tratado es de $317\text{ }^\circ\text{C}$ para el aceite de soya, y $320\text{ }^\circ\text{C}$ para la aceite de palma.

El grado de hidrogenación de las insaturaciones, el grado de desoxigenación y el contenido de nitrógeno del vertido de la segunda zona catalizadora de las diferentes provisiones en la segunda zona catalizadora están dados en la Tabla 2.

Al final de la etapa a) de hidro tratamiento, la hidrogenación de las insaturaciones es total, y el contenido de nitrógeno es menos de 0.4 ppm y el contenido de oxígeno es menos de 0.2%.

Tabla 2: condiciones de operación

	Soya	Palma
Presión total (MPa g)	5	5
H2/HC general (Nm^3/m^3)	1500	1500

hsv general (h ⁻¹)	0.6	0.6
hsv zona 1 (h ⁻¹)	1.6	1.6
hsv zona 2 (h ⁻¹)	1	1
H2/HC zona 1 (Nm ³ /m ³)	1000	1000
H2/HC zona 2 (Nm ³ /m ³)	500	500
Reciclaje general	2.95	1.25
T de entrada zona 1(°C)	200	200
T de salida zona 1(°C)	260	257
Grado de hidrogenación de insaturaciones zona 1 (mol%)	76	77
Grados de desoxigenación zona 1 (mol%)	38	37
T de entrada zona 2(°C)	292	292
T de salida zona 2(°C)	317	320
Grado de hidrogenación de insaturaciones zona 2 (mol%)	100	100
Grados de desoxigenación zona 2 (mol%)	> 97	> 97
Contenido de nitrógeno zona 2 (ppm)	< 0.4	< 0.4

Los vertidos hidro tratados son entonces caracterizados. Los rendimientos y las propiedades de los diferentes cortes están listados en la Tabla 3.

Tabla 3

Rendimiento (% por peso/provisión fresca)	Caso de aceite de soya	Caso de aceite de palma
---	------------------------	-------------------------

30

Rendimiento del corte C1 – C7 [% por peso]	5.1	5.2
Rendimiento a 150 °C – corte [% por peso]	0	0
Rendimiento a 150 °C + corte (queroseno (150- 250 °C) y gasóleo (250 °C+)) [% por peso]	85.4	84.3

La utilización de velocidad de reciclaje generalmente bajas es permitido gracias a sus ventajosos de los calores de reacción, combinados con una temperatura tan baja como sea posible en la entrada de cada zona catalizadora. La minimización de la velocidad de flujo hidráulico en la primera zona catalizadora conlleva a significativamente reducir los costos de inversión y los costos de operación.

Más aún, la minimización de la velocidad de reciclaje en la unidad, que conlleva a una dilución más pequeña de los compuestos que contienen nitrógeno, combinado con una alta temperatura permitida gracias al suministro de una corriente caliente en la entrada de la segunda zona catalizadora, conlleva a cinéticas de hidro desnitrogenación y por lo tanto permite una cantidad optimizada de catalizador.

El esquema propuesto por lo tanto constituye un método flexible y económico para hidro tratar aceites vegetales.

El vertido de la etapa de hidro tratamiento es entonces separado por medio de un despojamiento del hidrógeno, con el objetivo de recobrar un vertido gaseoso y un líquido hidro tratado vertido del cual por lo menos una parte es reciclado corriente arriba desde cada zona catalizadora de la etapa a) como se explicó anteriormente.

En el caso del tratamiento de la aceite de soya, 125 L/h del líquido hidro tratado vertido es reciclado a la primera zona catalizadora, y 22.5 L/h a la segunda zona catalizadora. Todos los líquidos hidro tratados vertidos no reciclados son pasados a una zona de hidro isomerización.

En el caso del tratamiento del aceite de palma, 50 L/h del líquido hidro tratado vertido es reciclado a la primera zona catalizadora, y 12.5 L/h a la segunda zona catalizadora. Todos los líquidos y los tratados vertidos no reciclados son pasados a una zona de hidro isomerización.

Catalizador de hidro isomerización es un catalizador que contiene un metal precioso y zeolita de 10 MR de una dimensión ZBM-30. Este catalizador es obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito más abajo. La zeolita ZBM-30 es sintetizada de acuerdo con la patente de BASF EP-A-46504 con el agente de estructuración orgánica trietilenetetramina. La zeolita sintética cruda ZBM-30 es expuesta a una calcinación a 550 °C bajo la corriente de aire seco por 12 horas. La zeolita H-ZBM-30 (en forma de ácido) que por lo tanto es obtenida tiene una proporción Si/Al de 45. La zeolita es mezclada con un gel de alúmina tipo SB3 suministrado por la compañía Condéa-Sasol. La pasta mezclada es entonces extrudida a través de un molde con un diámetro de 1.4 mm. El extruido por ende obtenido es calcinado a 500 °C por 2 horas bajo aire. El contenido de H-ZBM-30 por peso es de 20% por peso. Los extruidos soportados son entonces expuestos a una etapa de impregnación seca con una solución acuosa de sal de platino $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 2OH^- . Y después sometida a una etapa de maduración en un remojuador de agua por 24 horas a temperatura ambiente y después son calcinados por dos horas bajo aire seco en una cama de fluidez a 500 °C

(gradiente de incremento de temperatura de 5 °C/min). El contenido de platino por peso del catalizador final después de la calcinación es de 0.48%

Las condiciones de operación de la etapa de hidro isomerización están descritas abajo:

- HSV (volumen de provisión / volumen de catalizador / hora) = 1 h⁻¹
- presión total de operación: 5 MPa
- proporción de hidrógeno / provisión: 700 litros normales / litro

la temperatura es ajustada de tal forma que una conversión menos de 10% por peso de la fracción de 150 °C⁺ a la fracción de 150 °C⁻ durante la hidro isomerización. Antes de la prueba, el catalizador es sometido a una etapa de reducción bajo las siguientes condiciones de operación:

- velocidad de flujo de hidrógeno: 1600 litros normales por hora por litro de catalizador
- aumento de temperatura ambiente a 120 °C: 10 °C/min
- nivelación por una hora a 120 °C
- elevación de 120 °C a 450 °C a 5 °C/min
- nivelación por dos horas a 450 °C
- presión: 0.1 MPa

El vertido hidro isómerizado es entonces caracterizados. Los rendimientos de combustible y las propiedades están listados en las Tablas 4, 5 y 6.

Tabla 4: rendimiento de la sección de hidro isomerización (en % por peso relativo a la provisión que entra la etapa de hidro isomerización)

Rendimiento (% por peso)	
Caso de aceite de soya	Caso de aceite de palma

Rendimiento de corte C1 – C4 [% por peso]	1	1
Rendimiento de corte a 150 °C- (corte de nafta) [% por peso]	9.2	8.8
Rendimiento de corte 150 °C-250 °C (corte de queroseno) [% por peso]	31.8	37.2
Rendimiento de corte a 250 °C+ (corte de gasóleo) [% por peso]	58	53

Tabla 5: caracterización de la base de gasóleo (corte de 250 °C+)

	Caso de aceite de soya	Caso de aceite de palma
Número de cetano (ASTMD613)	80	75
Punto de conexión de filtro frío (°C)	-15	-20
Sulfuro (ppm por peso)	1	1
Densidad (kg/m³)	790	785
Contenido de aromáticos (% por peso)	< 0.2	< 0.2

La especificación de densidad es obtenido por la mezcla de un gasóleo de petróleo de mayor densidad.

Tabla 6: caracterización del corte de queroseno (corte de 150-250 °C)

	Caso de aceite de soya	Caso de aceite de palma
--	------------------------	----------------------------

Densidad (kg/m ³)	775	770
Punto de humeado (mm)	30	30
Viscosidad (mm ² /s) a -20 °C	6	5
menor que 8		

Las especificaciones de la densidad, punto de desaparición de cristales y puntos flash son obtenidos mezclando un queroseno de petróleo.

La secuencia descrita permite la producción, de provisiones de origen renovable, de bases de gasóleo así como un corte de queroseno de excelente calidad, en términos de número de cetano y propiedades de baja temperatura en particular.

REIVINDICACIONES

1. Método para el tratamiento de provisiones de fuentes renovables que comprende:

- una etapa a) de hidro tratamiento que comprende una o dos zonas catalizadoras en las cuales la corriente de entrada comprende dicha provisión mezclada con una o más partes de un líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas rico en hidrógeno es introducido dentro de una primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre los 150 y 260 °C, y en el cual el vertido de la primera zona catalítica es entonces introducido, mezclado con una o más partes de un líquido hidro tratado vertido desde la etapa b), y precalentado, dentro de la siguiente zona o zonas catalizadoras a una temperatura comprendida entre los 260 y 320 °C,

- una etapa b) de separación de los vertidos de la etapa a) de hidro tratamiento permitiendo la separación de vertidos gaseosos y de un líquido hidro tratado vertido del cual una o más partes es reciclada corriente arriba desde cada zona catalizadora de la etapa a);

en el cual la corriente de entrada es introducida dentro de la primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre los 180 y 210 °C; y

en el cual la velocidad general de reciclaje está comprendida entre 0.5 y 5.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual una o más partes del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) es ya sea enfriado, o precalentado, antes de ser reciclada corriente arriba desde la primera zona catalizadora.

3. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual dicho líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) de separación pasa dentro de uno o más intercambiadores y/o una o más calderas antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a), en el caso donde dicho vertido es precalentado.
4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual la etapa a) de hidro tratamiento comprende dos zonas catalizadoras.
5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual dicho vertido de la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con una o más partes del líquido hidro tratado vertido de la etapa b) y precalentado, dentro de la siguiente zona catalizadora llamada segunda zona catalizadora, a una temperatura mayor de los 300 °C.
6. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual una o más partes de un vertido gaseoso rico en hidrógeno del suministro de hidrógeno y/o del vertido gaseoso de la etapa b) de separación es inyectado mezclado con una o más partes del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) o separadamente, corriente arriba desde la segunda zona catalizadora.
7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la velocidad general de reciclaje es mayor que 0.5 y es estrictamente menor que 3.
8. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual una o más partes del líquido hidro tratado vertido no reciclado es entonces sometido a

una etapa de hidro isomerización en la presencia de un catalizador de hidro isomerización selectivo.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el catalizador de hidro isomerización comprende uno más grupos de metal VIII y/o uno o más grupos de metal VIB como función de hidro deshidrogenación y uno más filtros moleculares o un soporte de mineral amorfo como función de hidro isomerización.

10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 en el cual dicho catalizador es un tamiz molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión sintetizado con el agente de estructuración orgánica trietilenetetramina.

11. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10 en el cual la etapa de hidro isomerización opera a una temperatura comprendida entre los 150 y 500 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial por hora comprendida entre 0.1 h^{-1} y 10 h^{-1} , a una velocidad de flujo de hidrógeno tal que la proporción del volumen de hidrógeno/hidrocarburos está comprendida entre 70 y 1000 Nm^3/m^3 de provisión.