

Industria y Comercio

SUPERINTEI

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

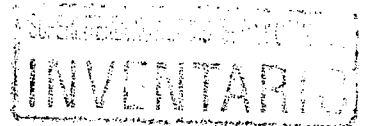


No. 10-133175-00000-0000

Fecha: 2010-10-27 11:40:46
Tra. 2 PATENTES
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve. 1 REGDEPOSITO
Folios: 78

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

10-133175

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

METODO PARA HIDRO TRATAR PROVISIONES DE FUENTES RENOVABLES

CON CALENTAMIENTO INDIRECTO UTILIZANDO UN CATALIZADOR BASA

EN NICKEL Y MOLIBDENO QUE TIENE UN RABIO ATOMICO PARTICULAR

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C22 F 1/00

71. SOLICITANTE

IFP ENERGIES NOUVELLES

DOMICILIO

RUEIL-MALMAISON CEDEX, FRANCIA

74. APODERADO

IJZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,

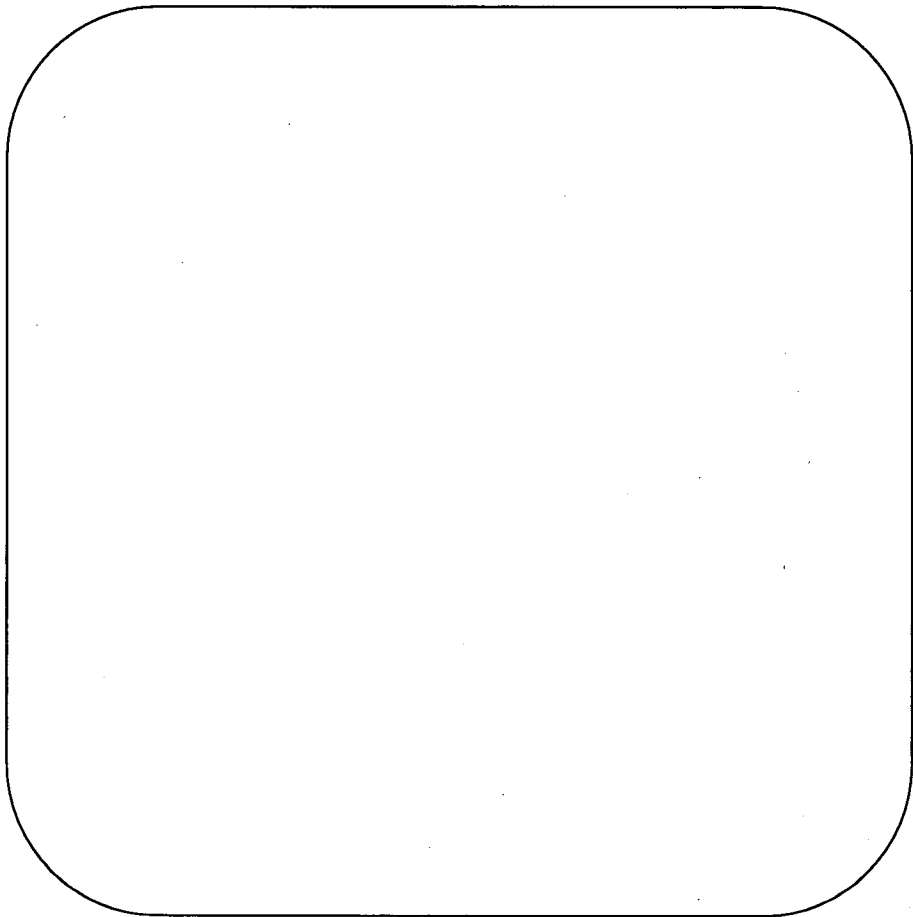
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 5 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$130.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad por \$ 155.000.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud si se reivindica prioridad.
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



3

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA : LuZ Clemencia SoléPez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

on

ASA

4

PATENTE DE INVENCION

I F P Energies nouvelles

5 **METODO PARA HIDRO TRATAR PROVISIONES DE FUENTES RENOVABLES
CON CALENTAMIENTO INDIRECTO UTILIZANDO UN CATALIZADOR
BASADO EN NICKEL Y MOLIBDENO QUE TIENE UN RADIO ATOMICO
PARTICULAR**

10 **Invención de Wilfred WEISS, Laurent BOURNAY, Thierry CHAPUS, Antoine
DAUDIN**

Resumen

15 La invención describe un método para tratar provisiones de fuentes renovables
que comprende una etapa de hidro tratamiento que comprende por lo menos dos
zonas catalizadoras en las cuales la corriente de entrada que comprende dicha
mezcla de provisión mezclada con por lo menos una parte de un liquido hidro
tratado vertido desde la etapa b) es introducido dentro de la primera zona
20 catalizadora a una temperatura comprendida entre 150 y 260 °C, y el vertido la
zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por lo menos una parte
del liquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y precalentado, dentro de la
siguiente zona o zonas catalizadoras a una temperatura comprendida entre 260 y
320 °C, y una etapa de separación del vertido desde la etapa de hidro tratamiento
25 permitiendo la separación de un vertido gaseoso y un liquido hidro tratado vertido
del cual por lo menos una parte es reciclada en la parte superior de cada zona
catalizadora, dicho método utilizando, en por lo menos la zona o zonas

S

catalizadoras que siguen a la primera, una tanda o catalizador soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos un grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y la proporción atómica del grupo de metal VIII al grupo de metal VIB

5 siendo estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095.

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 que puedan ser fácilmente integradas 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 nuevos 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.

20

La fuerte demanda de combustibles de gasóleo y 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 estas 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 ya utilizados, crudos o pre tratados, así como mezclas de tales provisiones.

25

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 cada una tiene un número de insaturaciones por cadena generalmente comprendidas entre 0 y 3 pero que pueden ser mayores en particular en los aceites de algas los cuales pueden tener de 5 a 6 insaturaciones por cadena.

Los aceites vegetales y otras provisiones de origen renovable también comprenden varias impurezas y en particular compuestos que contienen heteroátomos tales como el nitrógeno, y elementos tales 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 en 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 el queroseno 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

5 favorecidas por un sistema catalizador 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

10 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 desnitrógenación: eliminación de nitrógeno por la formación de NH₃.

15 Los catalizadores de sulfuro son conocidos por ser reacciones de hidro tratamiento activas vis-á-vis: hidro desulfurización, hidro desnitrógenación, hidro desoxigenación hidro desmetalización. Numerosos trabajos de la literatura mencionan su potencial para reacciones de desoxigenación utilizadas por la conversión catalítica de bio líquido (de productos de aceite o lignocelulosa) a

20 combustible. En particular, Senol et al (Applied Catalysis A: General vol. 326, 2007 pp. 236-244) estudió la conversión de moléculas modelo del tipo éster representando la función hidrofílica (grupo de éster) y lipofílica (cadena de alquilo) de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales en la presencia de los catalizadores de sulfuro CoMo o NiMo/Al₂O₃.

25

A diferencia de los catalizadores de base de metal reducidos, el uso de bases sólidas en los sulfuros de metales de transición permite la producción de parafinas

desde moléculas del tipo éster de acuerdo con dos caminos de reacción: hidro desoxigenación y descarboxilación / decarbonilación.

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 fresca, de tal forma que controle la naturaleza

exotérmica de las reacciones y para funcionar 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 desoxigenada y des-sulfidizada es ventajosamente 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, en la parte superior de la primera cama catalizadora y en la forma de un líquido enfriador saciador, también mezclado con la provisión fresca y una corriente de hidrógeno en la parte superior 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 una mejora 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 muy 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.

5

Otro objetivo de la presente invención es proveer un método con la intención de maximizar el rendimiento de gasóleo y/o queroseno, buscando promover el mecanismo de hidro desoxigenación con una elección de catalizadores y de condiciones de operación mientras que todavía se busca limitar el consumo de

10 hidrógeno a lo que sea estrictamente necesario, y en particular lo que resulte de reacciones no deseadas, tales como metanación.

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

15 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 un buen compromiso 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

20 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

25 del sistema, utilizando un líquido reciclado en la entrada de cada zona catalizadora, mientras que todavía se busca dirigir la selectividad a favor de la

hidro desoxigenación y asegurar la hidro desnitrificación de las provisiones descritas anteriormente.

Más precisamente, la invención se relaciona con un método para tratar

5 provisiones de fuentes renovables que 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

10 etapa b) y un gas rico en hidrógeno que 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

15 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 en la parte superior de cada zona

20 catalizadora de la etapa a),

dicho método utilizando, en por lo menos la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera de la etapa a) de hidro tratamiento, una tanda o catalizador soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo

25 de elemento VIB y por lo menos un grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en una forma de sulfuro y la proporción atómica del grupo de metal (o

metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095.

Hemos descubierto que el uso de un catalizador en particular en la etapa a) de hidro tratamiento del método de acuerdo con la invención permitió que el esquema de la reacción de acuerdo con la ruta de hidro desoxigenación (HDO), era muy fuertemente favorable, el efecto de lo cual es muy notablemente reducir la producción de CO y de CO₂.

10 En particular, de acuerdo con una materialización preferida, el uso de esta secuencia, utilizando en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento en catalizador particular de hidro desoxigenación dándole prioridad a la ruta HDO seguido de por lo menos una segunda zona catalizadora utilizando un catalizador de acuerdo con invención, lo hace posible, debido a la ausencia de

15 CO y de CO₂ formado en la primera zona catalizadora, y comparado con el uso en un catalizador de hidro tratamiento estándar:

- Para evitar el fenómeno de corrosión, lo cual hace más fácil utilizar las unidades de refinamiento ya existentes. De hecho, la presencia de CO y de CO₂ significarían el uso de materiales resistentes a la corrosión, lo cual es más costoso, y posiblemente de modificar sustancialmente las unidades de refinería existentes y por lo tanto incrementando el nivel de la inversión requerida.
- 25 - Para mejorar el rendimiento de los combustibles, gasóleo y base de queroseno, dado que la excelente selectividad para una ruta de hidro desoxigenación (HDO) permite la formación de parafinas que tienen el

mismo número de átomos de carbono como las cadenas de ácidos grasos presentes en las provisiones de fuentes renovables.

- Para reducir el tamaño de la sección de purificación de las reciclado. De hecho, en la presencia de CO y de CO₂ formados, sería recomendable por el otro lado el incrementar el tamaño de la sección para lavar con aminas para asegurar la purificación del gas reciclado, de tal forma que se elimina el H₂S pero también el CO₂ y por el otro lado para proveer una metanación o sección de Traslado de Gas de Agua con el objetivo de eliminar el CO que no puede ser tratado por el lavado con aminas.

Descripción de la invención.

- 15 La presente invención se relaciona con un método para tratar provisiones de fuentes renovables, para conversión en bases de combustible de gasóleos y queroseno.

- 20 Las provisiones de fuentes renovables utilizados en la presente invención son ventajosamente escogidas 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 o en parte, y de las siguientes plantas: colza, girasol, soya, palma, palma de repollo, coco, oliva, jatrofa, no siendo esta lista una limitante. Aceites de 25 algas o pescados también son apropiados. Las grasas animales son ventajosamente escogidas de mantecas o grasas compuestas de residuos de la industria alimenticia o de la industria de catering.

15

Estas 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 o en la forma de ácidos grasos libres 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 estas provisiones, el grado de insaturación, expresado en número de insaturaciones por cadena grasa de hidrocarburo, está 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 aceites 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 en 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 un 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 rico en hidrógeno es introducida dentro de la primera zona catalizadora a una 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 200 °C, por medio de una operación de precalentamiento con un

A

intercambiador o con 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
5 ventajosamente ya ser enfriado, o precalentado, antes de ser reciclado en la parte superior de 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
10 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.

15 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 en la parte superior de 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 en la parte superior de la primera
20 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
25 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
5 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
10 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 sea limitado localmente. De hecho durante un calentamiento en un
intercambiador de calor o en una caldera, para alcanzar las temperaturas T de
15 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 para una persona con habilidad el arte que 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.
20 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 que
entra en contacto con el fluido frío es más alta que la temperatura deseada
comúnmente llamada temperatura de piel. El calentamiento por la mezcla directa
25 con un fluido caliente por lo tanto permite que el efecto de la temperatura de piel
sea evitado y por lo tanto que 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 en 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 que contiene 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 limitada a entre 50 a 60 °C. Por lo tanto, el vertido deja la primera zona catalizadora a una temperatura ventajosamente comprendida entre los 200 y 320 °C, preferiblemente comprendida entre los 230 y 290 °C, muy preferiblemente comprendida entre los 230 y 280 °C y más preferiblemente comprendida entre los 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 hidrogenólisis 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 está ventajosamente comprendida entre un 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 que un grado de desoxigenación comprendido entre un 30 y 50% y preferiblemente entre un 35 y 40% de mol sea alcanzado, por ejemplo que un 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 ventajosamente una función de 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.

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 entre el fósforo y el 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.

- 5 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.

Un catalizador preferido utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) el método de acuerdo con la invención es ventajosamente una tanda o catalizador
10 soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos un grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y en la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB, siendo estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095.

15

La fase que contiene el elemento o elementos en la forma de sulfuro de los grupos de metales es llamada fase activa, en este caso la fase activa del catalizador utilizado en la primera etapa a) de hidro tratamiento está constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB sulfidizado y por lo menos un grupo de
20 elemento VIII sulfidizado.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento del método de acuerdo con la invención puede ser soportado. Este ventajosamente comprende un soporte de
25 mineral amorfo preferiblemente escogido del grupo formado por alúmina, silicio, sílice-alúminas, magnesio, arcillas y mezclas de por lo menos dos de estos minerales y preferiblemente dicho soporte es alúmina. Dicho soporte también

24

puede contener de forma ventajosa otros compuestos tales como óxidos escogidos del grupo formado por óxido de boro, circonio y óxido de titanio.

Preferiblemente, el soporte de mineral amorfo está constituido sólo por alúmina y
5 muy preferiblemente solo por alúmina η , δ o γ . Por lo tanto, en esta materialización preferida, dicho soporte no contiene más compuestos y está constituido 100% por alúmina.

De acuerdo con el método de acuerdo con invención, la fase activa de dicho
10 catalizador en forma soportada o de tanda está constituido de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos un grupo de elemento VIII, dicho grupo de elemento VIB estando escogido entre molibdeno y tungsteno y preferiblemente dicho grupo de elemento VIB es molibdeno y dicho grupo de elemento VIII está escogidos entre el níquel y el cobalto y preferiblemente dicho grupo de elemento
15 VIII es níquel.

De acuerdo con el método de acuerdo con la inversión, la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII A el grupo de metal (o metales) VIB es estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095, preferiblemente comprendido entre
20 0.01 y 0.08, preferiblemente entre 0.01 y 0.05 y muy preferiblemente entre 0.01 y 0.03.

Preferiblemente, el grupo de metal VIB es molibdeno y el grupo de metal VIII es níquel y la proporción atómica del grupo de metal VIII al grupo de metal VIB, por
25 ejemplo la proporción atómica Ni/Mo, es estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095, preferiblemente comprendida entre 0.01 y 0.08, preferiblemente entre 0.01 y 0.05 y muy preferiblemente entre 0.01 y 0.03.

En el caso en el que el catalizador está en forma soportada, el contenido de óxido del grupo de elemento VIB esta ventajosamente comprendido entre 1% por peso y 30% por peso relativo al total de peso del catalizador, preferiblemente

- 5 comprendido entre 10% por peso y 25% por peso muy preferiblemente entre 15% por peso y 25% por peso y aún más preferiblemente entre 17% por peso y 23% por peso y el contenido de óxido del grupo de elemento VIII es ventajosamente estrictamente mayor que 0% por peso y menor que 1.5% por peso relativo al peso total del catalizador, preferiblemente comprendido entre 0.05% por peso y 1.1%
10 por peso, muy preferiblemente entre 0.07% por peso y 0.65% por peso y aún más preferiblemente entre 0.08% por peso y 0.36% por peso.

El valor mínimo de la proporción atómica entre Ni/Mo igual a 0.01, para un contenido de óxido de molibdeno de 1% por peso, dentro del alcance de la

- 15 invención, corresponde al contenido de níquel de 50 ppm por peso, detectable por medio de técnicas de análisis elemental habitual utilizando ICP (siglas en inglés para plasma asociada de forma inductiva), dicho límite de detección del níquel siendo del orden de ppm.

- 20 En el caso de dicho catalizador está en forma de tanda, los contenidos de óxido de los elementos de los grupos VIB y VIII están definidos por las proporciones atómicas del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB definido de acuerdo con la invención.

- 25 Para una proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095, el contenido del grupo de elemento VIB es ventajosamente mayor que 95.3% por peso y

estrictamente menor que 100% por peso en equivalente de óxido del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII es ventajosamente estrictamente mayor que 0% por peso y menor que 4.7% por peso en equivalente de óxido de grupo de elemento VIII.

5

Para una proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a un grupo de metal (o metales) VIB comprendido entre 0.01 y 0.08, el contenido del grupo de elemento VIB es ventajosamente comprendido entre 96% por peso y 99.4% por peso en equivalente de óxido del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII es ventajosamente comprendido entre 0.6% por peso y 4% por peso en equivalente de óxido del grupo de elemento VIII.

10

Para una proporción atómica del metal (o metales) del grupo VIII a el grupo de metal (o metales) VIB comprendida entre 0.01 y 0.05, el contenido del grupo de elemento VIB esta ventajosamente comprendido entre 97.4% por peso y 99.4% por peso en el equivalente de óxido del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII está ventajosamente comprendido entre 0.6% por peso y 2.6% por peso en el equivalente de óxido del grupo de elemento VIII.

15

Para una proporción atómica del metal (o metales) del grupo VIII a el grupo de metal (o metales) VIB comprendida entre 0.01 y 0.03, el contenido del grupo de elemento VIB esta ventajosamente comprendido entre 98.4% por peso y 99.4% por peso en el equivalente de óxido del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII está ventajosamente comprendido entre 0.6% por peso y 1.6% por peso en el equivalente de óxido del grupo de elemento VIII.

20

25

Preferiblemente, y en el caso donde dicho catalizador está en la forma soportada, dicho catalizador también comprende por lo menos un elemento de dopaje escogido entre el fósforo, el flúor, el silicio y el boro y preferiblemente el elemento de dopaje es fósforo, con el objetivo de lograr un nivel alto de la conversión

5 mientras que todavía se mantiene la reacción selectivamente para la ruta de hidro desoxigenación. Preferiblemente, y en el caso en donde dicho catalizador está en forma soportada, dicho elemento de dopaje está ventajosamente depositada en la soporte. El silicio también puede ser ventajosamente depositado en el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor.

10

Es conocido por una persona con habilidad del arte que sus elementos han indicado efectos en la actividad catalítica: una mejor dispersión de la fase activa sulfidizada y un incremento en la acidez del catalizador que favorece las reacciones de hidro tratamiento (Sun et al, Catalysis Today 86(2003) 173).

15

En el caso en donde dicho catalizador está en la forma soportada, el contenido del elemento de dopaje, dicho elemento de dopaje preferiblemente siendo fósforo, es ventajosamente estrictamente mayor que 0.5% por peso y menor que 8% por peso de óxido de P_2O_5 relativo al total del peso del catalizador y preferiblemente

20 mayor que 1% por peso y menor que 8% por peso y muy preferiblemente mayor que 3% por peso menor que 8% por peso.

25

En el caso del uso de un catalizador soportado, la función de hidrogenación puede ser introducida en dicho catalizador por cualquier método conocido por una persona con avería del arte como por ejemplo la co-mezcla, impregnación en seco, etc.

23

De acuerdo con la presente inversión, dicho catalizador puede alternativamente ser en tanta, en este caso dicho catalizador no contiene un soporte.

El catalizador utilizado en la primera zona catalizadora del método de acuerdo con la inversión, en el caso en un dicho catalizador está en forma de tanta, también puede ventajosamente contener por lo menos un elemento de dopaje escogido del fósforo, flúor, silicio y boro y preferiblemente el elemento dopaje es fósforo, con el objetivo de lograr un alto nivel de conversión mientras que todavía se mantiene una selectividad de la reacción para la ruta de hidro desoxigenación.

10

En el caso donde dicho catalizador está en la forma de tanta, el contenido de elemento de dopaje, dicho elemento de dopaje preferiblemente siendo fósforo, esta ventajosamente de forma estricta mayor que 0.5% por peso y menor que 8% por peso de óxido de P_2O_5 relativo con el peso total del catalizador y preferiblemente mayor que 1% y menor que 8% y muy preferiblemente mayor que 3% por peso y menor que 8% por peso.

15

En el caso en donde dicho catalizador está la forma de tanta, éste se obtiene utilizando un método de síntesis conocido por una persona con habilidad en el arte de tal forma que la sulfidación tal como la sulfidación directa de los precursores de óxido y descomposición termal de la tisalt metálica.

20

El uso de tal catalizador preferido permite que una selectividad muy alta sea lograda para las reacciones de hidro desoxigenación y permite que la reacción de descarboxilación / decarbonilación sea limitada y por lo tanto los retiros creados por la formación de óxidos de carbono sean limitadas.

25

La reacción de hidro desoxigenación conlleva a la formación de agua por medio del consumo de lo ajeno y a la formación de hidrocarburos con un número de carbonos igual a aquel de las cadenas iniciales de ácidos grasos. El vertido de la hidro desoxigenación comprende compuestos de hidrocarburo en número par, tales como hidrocarburos C14 a C24 y están en una gran mayoría comparados con compuestos de hidrocarburos de número impar, tales como C15 a C23, obtenidos por las reacciones de descarboxilación / decarbonilación.

La selectividad por la ruta de hidro desoxigenación es demostrada y es definida midiendo la proporción del número de moles de las parafinas de número par en el corte de 150 °C+ al número total de moles de parafinas en el corte de 150 °C+.

La selectividad de HDO (%) = $100 \times (\text{número de moles de parafinas de número par en el corte de } 150\text{ °C+}) / [\text{número de moles de parafinas de número par en corte de } 150\text{ °C+ más el número de moles de parafinas de número impar en el corte de } 150\text{ °C+}]$.

El número de moles de parafinas de número par en el corte de 150 °C+ y el número de moles de parafinas de número impar y recorte de 150 °C+ que permiten el acceso a la selectividad para la ruta de hidro desoxigenación son obtenidos por análisis cromatográfico de gas de los líquidos vertidos que tiene una reacción que puede ser utilizada en combustible. La técnica de medir por el análisis cromatográfico de gas es un método conocido por una persona con habilidad del arte.

25

En la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento del método de acuerdo con la invención, la selectividad para la ruta de descarboxilación /

decarbonilación que está demostrada es definida midiendo la proporción del número de moles de parafinas de número par en corte de 150 °C+ a el número total de moles de parafinas en corte de 150 °C+, por ejemplo:

- 5 La selectividad de DCO (%) = $100 \times (\text{número de moles en parafinas de número par en el corte de } 150 \text{ °C+}) / [\text{número de moles de parafinas de número par en el corte de } 150 \text{ °C+ más el número de moles de número impar en el corte de } 150 \text{ °C+}]$ es ventajosamente menor que el 20%.
- 10 En la materialización preferida donde el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) el método de acuerdo con invención es un catalizador de tanda o soportado que comprenden una fase activa constituida por lo menos por un grupo de elemento VIB y por lo menos por un grupo de elemento VIII, dichos elementos siendo de la forma de sulfuro y la proporción atómica del grupo
- 15 de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095, la selectividad para la ruta de hidro desoxigenación es ventajosamente mayor que el 90% y preferiblemente mayor que el 95%.
- 20 Por lo tanto, en este caso, la selectividad para la ruta de descarboxilación / decarbonilación es ventajosamente menor que el 10% y preferiblemente menor que el 5%.

- Las reacciones en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento
- 25 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 entrar en contacto con el catalizador en la presencia de hidrógeno. La

5 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 Nm³ de hidrógeno/m³ de provisiones, preferiblemente comprendida entre 200 y 1800 y muy preferiblemente entre 500 y 1600 Nm³ de hidrógeno/m³ de

10 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

15 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

20 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

25 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

- 5 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.

- 10 El nivel de temperatura necesario para la hidro desnitrogenación es provisto, de acuerdo con invención, inyectando por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido, precalentado con anterioridad, 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
- 15 ejemplo las 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
- 20 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
- 25 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

5 reciclado en la parte superior de cada zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento que siguen a la primera zona catalizadora, de tal forma que se 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

10 temperatura que favorecen la reacción de hidro desnitrogenación.

El reciclaje de por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido, precalentado con anterioridad, en la parte superior de cada zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento que siguen a la primera zona catalizadora por lo

15 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

20 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

25 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, en la parte

superior de cada zona catalizadora de la etapa a) después de la primera zona catalizadora y preferiblemente en la parte superior 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

5 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.

10 Gracias a las diferentes corrientes de calentamiento, las condiciones de temperatura utilizadas en las zonas catalizadoras que siguen a la primera 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.

15

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

En la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera zona catalizadora, las
20 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 (por HDO y DCO combinados) sobre todas las zonas comprendida entre el 80 y 100% y preferiblemente entre el 95 y 100% y permiten un contenido de nitrógeno del vertido hidro tratado de menos de
25 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.

De acuerdo con la invención, el catalizador de hidro tratamiento utilizado en la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento del método de acuerdo con la invención y preferiblemente la segunda zona catalizadora es un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos un grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y en la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095.

La fase que contiene el elemento o elementos en la forma sulfuro de los grupos de metal es llamada fase activa, en este caso la fase activa de catalizador utilizado en la primera etapa a) de hidro tratamiento está constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB sulfidizado y por lo menos un grupo de elemento VIII sulfidizado.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento del método de acuerdo con la invención puede ser soportado. Este de forma ventajosa comprende un soporte de mineral amorfo preferiblemente escogido el 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 y óxido de titanio.

Preferiblemente, el soporte de mineral amorfo está constituido sólo por alúmina y muy preferiblemente sólo por alúmina η , δ o γ . Por lo tanto, en esta materialización preferida, dicho soporte no contiene otro compuesto y es
5 constituido 100% por alúmina.

De acuerdo con el método de acuerdo con la invención, la fase activa de dicho catalizador de forma soportada o en tanta está constituido de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos un grupo de elemento VIII, dicho grupo de
10 elemento VIB siendo escogido del molibdeno y tungsteno y preferiblemente dicho grupo de elemento VIB es molibdeno y dicho grupo de elemento VIII es escogido del níquel y cobalto y preferiblemente dicho grupo de elemento VIII es níquel.

De acuerdo con el método de acuerdo con invención, la proporción atómica del
15 grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB es estrictamente mayor que 0 y menor que 0.095, preferiblemente comprendido entre 0.01 y 0.08, preferiblemente entre 0.01 y 0.05 y muy preferiblemente entre 0.01 y 0.03.

20 Preferiblemente, el grupo de metal VIB es molibdeno y el grupo de metal VIII es níquel y la proporción atómica del grupo de metal VIII a el grupo de metal VIB, por ejemplo la proporción atómica de Ni/Mo, es estrictamente mayor que 0 y menor que será conocer noventa y cinco, preferiblemente comprendido entre 0.01 y 0.08, preferiblemente entre 0.01 y 0.05 y muy preferiblemente entre 0.01 y 0.03.

25

En el caso de dicho catalizador está en la forma soportada, el contenido de óxido del grupo de elemento VIB esta ventajosamente comprendido entre 1% por peso

y 30% por peso relativo al peso total de catalizador, preferiblemente comprendido entre 10% por peso y 25% por peso, muy preferiblemente entre 15% por peso y 25% por peso y aún más preferiblemente entre 17% por peso y 23% por peso y el contenido de óxido del grupo de elemento VIII es ventajosamente estrictamente mayor que 0% por peso y menor que 1.5% por peso relativo al peso total de catalizador, preferiblemente comprendido entre 0.05% por peso y 1.1% por peso, muy preferiblemente entre 0.07% por peso y 0.65% por peso y aún más preferiblemente entre 0.08% por peso y 0.36% por peso.

- 10 El valor mínimo de la proporción atómica de Ni/Mo igual a 0.01, para un contenido de óxido de molibdeno de 1% por peso, dentro del alcance de la invención, corresponde a un contenido de níquel de 50 ppm por peso, detectable por medio de técnicas de análisis elemental habitual utilizando ICP (siglas en inglés para plasma asociada de forma inductiva), dicho límite de detección del níquel estando en el orden de ppm.

En el caso de dicho catalizador está la forma de tanda, los contenidos de óxido de los grupos de elementos VIB y VIII están definidos por la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a grupo de metal (o metales) VIB definido de acuerdo con invención.

Para una proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a grupo de metal (o metales) VIB es estrictamente mayor que 0 y menor que será conocer noventa y cinco, el contenido del grupo de elemento VIB es ventajosamente mayor que 95.3% por peso y estrictamente menos que 100% por peso en equivalente de óxido del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII es

38

ventajosamente estrictamente mayor que 0% por peso y menor que 4.7% por peso en óxido equivalente al grupo de elemento VIII.

Para una proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a grupo de metal (o metales) VIB comprendido entre 0.01 y 0.08, el contenido del grupo de elemento VIB es ventajosamente comprendido entre 96% por peso y 99.4% por peso en óxido equivalente del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII es ventajosamente comprendido entre 0.6% por peso y 4% por peso en óxido equivalente al grupo de elemento VIII.

10

Para una proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a grupo de metal (o metales) VIB comprendido entre 0.01 y 0.05, el contenido del grupo de elemento VIB es ventajosamente comprendido entre 97,4% por peso y 99.4% por peso en óxido equivalente del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII es ventajosamente comprendido entre 0.6% por peso y 2.6% por peso en óxido equivalente al grupo de elemento VIII.

15

Para una proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a grupo de metal (o metales) VIB comprendido entre 0.01 y 0.03, el contenido del grupo de elemento VIB es ventajosamente comprendido entre 98,4% por peso y 99.4% por peso en óxido equivalente del grupo de elemento VIB y el contenido del grupo de elemento VIII es ventajosamente comprendido entre 0.6% por peso y 1.6% por peso en óxido equivalente al grupo de elemento VIII.

20

Preferiblemente, en el caso donde el catalizador está en la forma soportada, dicho catalizador que comprende por lo menos un elemento de dopaje escogido del fósforo, flúor, silicio y boro y preferiblemente en elemento de dopaje es fósforo,

25

con el objetivo de obtener un alto nivel de conversión mientras que todavía se mantiene una selectividad de reacción para la ruta de hidro desoxigenación.

Preferiblemente, y en el caso en el que dicho catalizador está la forma soportada, dicho elemento de dopaje es ventajosamente depositado en el soporte, solo o con el fósforo y/o boro y/o flúor.

Es conocido para una persona con habilidad el arte que estos elementos tienen efectos indirectos en la actividad catalizadora: una mejor dispersión de la fase activa sulfidizada y un incremento en la acidez del catalizador favoreciendo las reacciones de hidro tratamiento (Sun et al, Catalysis Today 86 (2003) 173).

En el caso donde dicho catalizador está en forma soportada, el contenido de elemento de dopaje, dicho elemento de dopaje preferiblemente siendo fósforo, es ventajosamente estrictamente mayor que 0.5% por peso y menor que 8% por peso de óxido de P_2O_5 relativo al peso total del catalizador y preferiblemente mayor que 1% por peso y menor que 8% por peso y muy preferiblemente mayor que 3% por peso y menor que 8% por peso.

En el caso de uso de un catalizador soportado, la función de hidrogenación puede ser introducida en dicho catalizador por cualquier método conocido por una persona con habilidad en el arte tal como por ejemplo co mezcla, impregnación seca, etc.

De acuerdo con la presente invención, dicho catalizador puede alternativamente ser en tanda, en este caso dicho catalizador no contiene un soporte.

40

El catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora del método de acuerdo con invención, en el caso donde dicho catalizador está en la forma de tanda, también puede contener de forma ventajosa por lo menos un elemento de dopaje escogido entre el fósforo, flúor, silicio y boro y preferiblemente elemento dopaje es fósforo, con el objetivo de alcanzar un nivel alto de conversión mientras todavía se mantiene una selectividad de reacción para la ruta de hidro desoxigenación.

En el caso donde dicho catalizador está en la forma de tanda, dicho elemento de dopaje es ventajosamente depositado en la fase activa.

10

En el caso donde dicho catalizador está en la forma de tanda, el contenido del elemento de dopaje, dicho elemento de dopaje preferiblemente siendo fósforo, es ventajosamente estrictamente mayor que 0.5% por peso y menor que 8% por peso de óxido de P_2O_5 relativo al peso total del catalizador y preferiblemente mayor que 1% por peso y menor que 8% por peso y muy preferiblemente mayor que 3% por peso y menor que 8% por peso.

15

En el caso en el que dicho catalizador está en la forma de tanda, este es obtenido utilizando un método de síntesis conocido por cualquier persona con habilidad del arte tal como la sulfidación directa de los precursores de óxido y la descomposición termal de la tiosal metálica.

20

El catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento del método de acuerdo con invención puede ventajosamente ser idéntico o diferente de aquel utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) y preferiblemente es idéntico.

25

El uso de tal catalizador preferido permite una muy alta selectividad para que reacciones de hidro desoxigenación sean logradas en la segunda zona catalizadora de la zona a) de hidro tratamiento y permite que las reacciones de descarboxilación / decarbonilación sean limitadas y por lo tanto que las desventajas creadas por la formación de óxido de carbono sean limitadas.

En la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento del método de color con invención, la selectividad para la ruta de hidro desoxigenación es ventajosamente mayor que 90% y preferiblemente mayor que 95%.

Por lo tanto, en este caso, la selectividad para la ruta de descarboxilación / decarbonilación es ventajosamente menor que un 10% y preferentemente mayor que un 5%.

De acuerdo con invención, los metales de los catalizador utilizados en la segunda zona catalizadora de la etapa a) del método de acuerdo con invención son metales sulfidizados, los métodos de sulfidización son métodos estándar, conocidos por cualquier persona con habilidad el arte.

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 Nm³ de hidrógeno/m³ 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

5 hidrógeno es 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

10 intermedio antes de ser reciclado y mezclado.

Más aún, la minimización de las corrientes en la entrada de la zona o zonas catalizadoras que continúan de la primera limita la disolución de los compuestos que contienen nitrógeno. La minimización del líquido reciclado por lo tanto

15 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

20 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

25 ventajosamente comprendida entre 1 y 5 y preferiblemente entre 0.5 y 4, preferiblemente entre 0.5 y 3, y muy 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
5 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
10 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
15 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
20 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 fuga 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 hidrotratamiento están situadas en uno o más reactores y preferiblemente en un solo reactor.

- 5 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.

- 10 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
- 15 desoxigenación) e hidro desnitrogenación en la cual la mayoría de las reacciones de la desoxigenación e hidro desnitrogenación toman lugar.

Etapas b)

- 20 De acuerdo con la etapa b) del método a la prevención, el vertido de la etapa a) de hidrotratamiento es sometido a una etapa que permite la separación de un vertido gaseoso y un líquido hidrotratado vertido del cual por lo menos una parte es reciclado en la parte superior de cada zona catalizadora de la etapa a).
- 25 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

45

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.

- 5 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
- 10 hidro tratado vertido desde la etapa b) o separadamente, en la parte superior de cada 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

15 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
- 20 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
- 25 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 estas tienen una función hidro/deshidrogenación y una función de hidro isomerización.

5

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 filtro molecular o un soporte del mineral amorfo como función de hidro isomerización.

10

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.

15

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 inversión 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.

20

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

25

43

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

- 5 isomerización utilizado en la etapa c) del método de acuerdo con inversión 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% por peso y 30% por peso y el contenido del grupo de metal VIII de dicho catalizador es ventajosamente
- 10 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 de hidro / des hidrogenación puede ventajosamente ser
- 15 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
- 20 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,
- 25 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 filtro molecular de zeolita y más preferiblemente por lo menos un filtro molecular de zeolita 10 MR de una dimensión como función hidro isomerizante.

5

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.

10

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 filtro molecular de zeolita que tenga una

15 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,

20 fósforo y boro, preferiblemente aluminio. Las proporciones de Si/Al de las zeolitas descritas anteriormente son ventajosamente aquellas obtenidas durante la síntesis 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

25 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

49

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

- 5 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.

- 10 Dicho filtro 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
15 solos o mezclados.

- Preferiblemente, dicho filtro 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 mezclado. Aún más preferiblemente, dicho filtro molecular de
20 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 filtro molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión es ZBM-30 y aún más preferiblemente, dicho filtro molecular de zeolita de 10 MR
25 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

5 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
10 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
15 patentes EP-65400 y EP-77624.

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

20 El contenido del filtro 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.

25

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
5 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
10 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
15 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
20 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 bar. Por ejemplo, una reducción consiste en una nivelación a 150 °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
25 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

52

a 1 bar. Cualquier método de reducción ex-situ puede de forma ventajosa ser prevista.

En la zona de hidro isomerización, las provisiones son puestas en contacto, 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 $150\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ a la fracción de $150\text{ }^{\circ}\text{C}^{-}$ 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 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, y muy preferiblemente entre los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 de tal forma que la proporción de volumen de hidrógeno / hidrocarburos esta ventajosamente comprendida entre 70 y $1000\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de provisiones, entre 100 y 1000 m^3 normales de hidrógeno por m^3 de provisiones y preferiblemente entre 150 y 1000 m^3 normales de hidrógeno por m^3 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 inversión, pero este corte puede ventajosamente ser enviado a una corriente de rompimiento o unidad de reforma catalítica.

10

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 hidro isomerización tienen excelentes características.

15 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,
- 20 - 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/m³, más frecuentemente mayor que 820 kg/m³.
- 25 - su viscosidad cinética a 40 °C es de 2 a 8 mm²/s.

54

- Sus propiedades de estabilidad a baja temperatura son compatibles con los estándares vigentes, con un punto de conexión de filtro frío por debajo de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un punto de nube debajo de los $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5 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
- 10 - una viscosidad a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de menos de $8\text{ mm}^2/\text{s}$
- un punto de desaparición de cristales por debajo de los $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$
- un punto de flash por encima de los $38\text{ }^{\circ}\text{C}$
- un punto de humeado por encima de los 25 mm.

15

Descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra una materialización preferida no limitante del método de acuerdo la inversión en el cual la etapa a) comprende dos zonas catalizadoras
20 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
25 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,

- 5 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).

- 10 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)
- 15 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)
- 20 es entonces 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
- 25 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

opcionalmente recalentado 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 embargo, sin limitar su alcance.

5

Ejemplo:

El aceite de soya está constituido en su mayor parte por triglicéridos cada
10 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.

15

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
20 excelentes ejemplos para ilustrar la flexibilidad termal del método.

50 L/h de aceite de soya de una densidad de 920 kg/m^3 que tiene un contenido de
nitrógeno igual a 23 ppm por peso es introducido dentro de un primer reactor
adiabático, cargado con 31 L de un catalizador de hidro tratamiento que
25 constituye la primera zona de catalización.

57

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.

5

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
<i>Composición en ácidos grasos (%)</i>		
12:0	0.10	0.25
14:0	0.10	1.07
16:0	10.28	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		

58

<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 de salida de 321 °C para el aceite de soya y una temperatura de 326 °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 primera 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 es un catalizador de NiMoP/alúmina sulfidizado que comprende 0.22% 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 0.02.

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.

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

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 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.

- 5 Como las relaciones de hidrogenación son exotérmicas, la temperatura a la salida del vertido de la primera zona catalizadora es de 258 °C en el caso de la aceite de soya y de 257 °C en el caso del aceite de palma.

- 10 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.
- 15
- 20

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 429 °C en el caso del aceite de palma.

La temperatura de la corriente que entra la segunda zona catalizadora es por lo tanto ajustada a 291 °C en el caso de aceite de soya y 293 °C en el caso de aceite de palma.

- 5 El catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es idéntico al catalizador utilizado en la primera zona y es un catalizador de NiMoP/alúmina sulfidizado que comprende 0.22% 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 0.02.

10

Dicho catalizador es preparado y sulfidizado de la misma forma que el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora.

- 15 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 Nm³/h/m³.

- 20 Las condiciones de temperatura utilizadas, es decir una temperatura de corriente de entrada igual a 291 °C en el caso de aceite de soya y 293 °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 321 °C para el aceite de soya, y 326 °C para la aceite de palma.

25

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

62

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%.

5

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)	258	257
Grado de hidrogenación de insaturaciones zona 1 (mol%)	73	73
Grados de desoxigenación zona 1 (mol%)	36	35
Selectividad HDO zona 1	95	95
T de entrada zona 2(°C)	291	293

63

T de salida zona 2(°C)	321	326
Grado de hidrogenación de insaturaciones zona 2 (mol%)	100	100
Grados de desoxigenación zona 2 (mol%)	> 97	> 97
Selectividad HDO zona 2	95	95
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.

5

Tabla 3

Rendimiento (% por peso/provisión fresca)	Caso de aceite de soya	Caso de aceite de palma
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 permitida gracias al uso ventajoso 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

5 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

10 corriente caliente en la entrada de la segunda zona catalizadora, que 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

15 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 en la

20 parte superior de 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

25 catalizadora. Todos los líquidos hidro tratados vertidos no reciclados son pasados a una zona de hidro isomerización.

65

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.

- 5 Todos los líquidos y los tratados vertidos no reciclados son pasados a una zona de hidro isomerización.

El 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

10 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

15 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

20 a una etapa de impregnación seca con una solución acuosa de sal de platino $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}, 2\text{OH}^-$. Y después sometida a una etapa de maduración en un remojo 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

25 peso del catalizador final después de la calcinación es de 0.48%

66

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

- HSV (volumen de provisión / volumen de catalizador / hora) = 1 h^{-1}
- 5 - 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
- 15 - aumento de temperatura ambiente a 120°C : $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- nivelación por una hora a 120°C
- elevación de 120°C a 450°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$
- nivelación por dos horas a 450°C
- presión: 0.1 MPa

20

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

25

67

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

5

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/m ³)	790	785
Contenido de aromáticos (% por peso)	< 0.2	< 0.2

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

5

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 menor que 8	6	5

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

10

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 y también la limitación de la formación de óxido de carbono por la utilización de un catalizador favoreciendo la ruta de hidro desoxigenación.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para el tratamiento de provisiones de fuentes renovables que comprende:
- una etapa a) de hidro tratamiento que comprende por lo menos dos zonas catalizadoras en las cuales la corriente de entrada comprende dicha provisión mezclada con por lo menos una parte de un líquido hidro tratado vertido desde la
- 10 etapa b) y un gas rico en hidrógeno es introducida 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 catalizadora 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 catalizadoras a una
- 15 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 por lo menos una parte es reciclada en la parte superior de cada zona catalizadora de la etapa a),
- 20 dicho método utilizando, en por lo menos la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera de la etapa a) de hidro tratamiento, un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos grupo de elemento VIB y por lo menos grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y con la proporción atómica del grupo de metal (o metales)
- 25 VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 y menos que 0.095.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la corriente entrada es introducida dentro de la primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre los 180 y 210 °C.

5 3. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el cual por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) es ya sea enfriado, o precalentado, antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a).

10 4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es un catalizador que comprende por lo menos un grupo de metal VIII escogido del níquel y cobalto y/o por lo menos un grupo de metal VIB escogido entre el molibdeno y tungsteno, solo o mezclado y un soporte escogido del grupo
15 formado por alúmina, silicio, sílice-alúminas, magnesio, arcilla y las mezclas de por lo menos dos de estos minerales.

5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro
20 tratamiento es un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 o menor que 0.095.

21

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual dicho catalizador soportado comprende un elemento de dopaje escogido del fósforo, boro y silicio, depositado en la soporte.

5 7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la etapa a) de hidro tratamiento comprende dos zonas catalizadoras.

8. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual dicho vertido de la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por
10 lo menos una parte 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.

9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual el
15 catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es idéntico a aquel utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a).

10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual la
20 velocidad general de reciclaje está comprendida entre 1 y 5.

11. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el cual por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido no reciclado es entonces sometido a una etapa de hidro isomerización en la presencia de un catalizador de
25 hidro isomerización selectivo.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11 en el cual el catalizador de hidro isomerización 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 filtro molecular o un soporte de mineral amorfo como función de hidro isomerización.

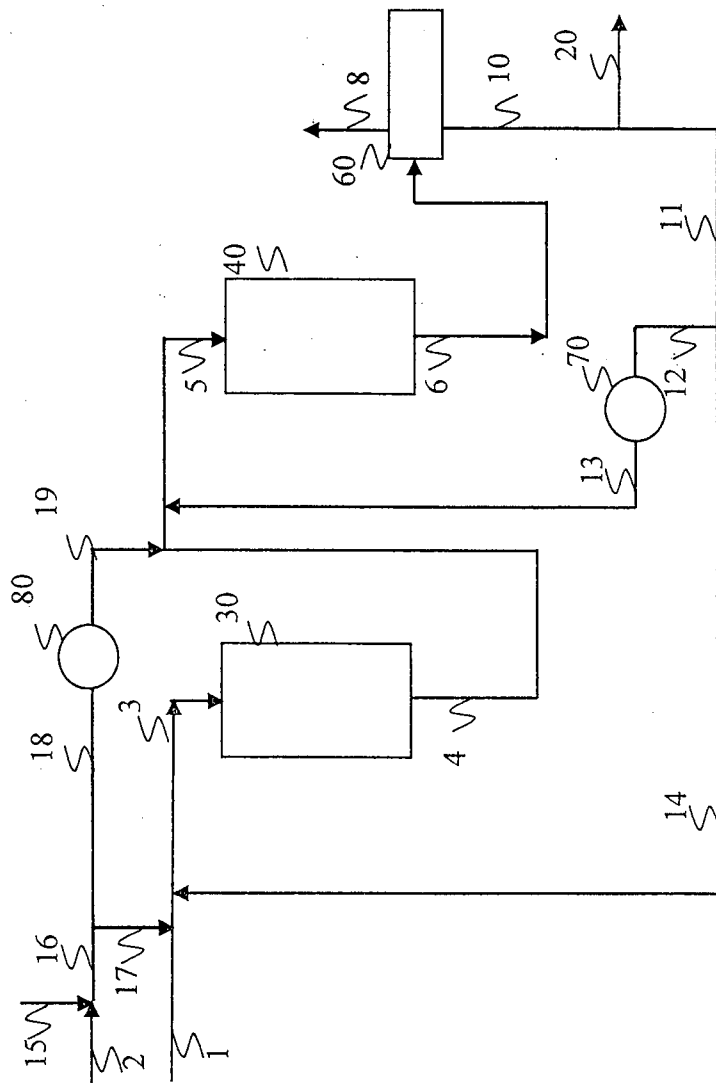
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12 en el cual dicho filtro molecular es un filtro molecular de zeolita de 10 MR de una dimensión sintetizado con el agente de estructuración orgánica trietilenetetramina.

14. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 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 ventajosamente 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 es ventajosamente comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de provisión.

15. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 en el cual las provisiones de fuentes renovables son escogidas de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales provisiones, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres, dichos aceites vegetales están de la capacidad de ser crudos o refinados, totalmente o en parte, y de las plantas: colza, girasol, soya, palma, palma de repollo, coco, oliva, y jatrofa.

73

FIGURA 1



77

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: B01J 023/000	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) IFP ENERGIES NOUVELLES	
(30) Prioridad	(31) No. Priodidad 09/05.159	(32) Fecha 27/10/2009	(33) País FR
		(72) Inventor(es) WILFRIED WEISS Y OTROS	
		(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(54) Titulo: METODO PARA HIDRO TRATAR PROVISIONES DE FUENTES RENOVABLES CON CALENTAMIENTO INDIRECTO UTILIZANDO UN CATALIZADOR BASADO EN NICKEL Y MOLIBDENO QUE TIENE UN RADIO ATOMICO PARTICULAR			

Reivindicaciones:

- Un método para el tratamiento de provisiones de fuentes renovables que comprende:
 - una etapa a) de hidro tratamiento que comprende por lo menos dos zonas catalizadoras en las cuales la corriente de entrada comprende dicha provisión mezclada con por lo menos una parte de un líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) y un gas rico en hidrógeno es introducida 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 catalizadora 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 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 por lo menos una parte es reciclada en la parte superior de cada zona catalizadora de la etapa a),dicho método utilizando, en por lo menos la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera de la etapa a) de hidro tratamiento, un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos grupo de elemento VIB y por lo menos grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y con la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 y menos que 0.095.
- El método de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la corriente entrada es introducida dentro de la primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre los 180 y 210 °C.
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el cual por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) es ya sea enfriado, o precalentado, antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a).
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es un catalizador que comprende por lo menos un grupo de metal VIII escogido del níquel y cobalto y/o por lo menos un grupo

de metal VIB escogido entre el molibdeno y tungsteno, solo o mezclado y un soporte escogido del grupo formado por alúmina, silicio, sílice-alúminas, magnesio, arcilla y las mezclas de por lo menos dos de estos minerales.

- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 o menor que 0.095.
- El método de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual dicho catalizador soportado comprende un elemento de dopaje escogido del fósforo, boro y silicio, depositado en la soporte.
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la etapa a) de hidro tratamiento comprende dos zonas catalizadoras.
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual dicho vertido de la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por lo menos una parte 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.
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual el catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es idéntico a aquel utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a).
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual la velocidad general de reciclaje está comprendida entre 1 y 5.
- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el cual por lo menos una parte 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.

25

NIT : 8001760

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-133175-00000-0000

Fecha: 2010-10-27 11:40:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 87,928
FECHA : OCTUBRE 20 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	146325060	19/10/2010	84,872,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	114,000.00
	TOTAL :	\$ 114,000.00

SON: CIENTO CATORCE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

CoLo: 17934-808-002-8

26

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 88,014
FECHA : OCTUBRE 20 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-133175-00000-0000

Fecha: 2010-10-27 11:40:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	146325060	19/10/2010	84,872,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 17934- 801-002-8

72

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 89,832
FECHA : OCTUBRE 25 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-133175- -00000-0000

Fecha: 2010-10-27 11:40:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	146320683	25/10/2010	58,271,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	83 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN SI	155,000.00
TOTAL :			\$ 155,000.00

SON: CIENTO CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0010: 17934- 805-002-8

78

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-133175-00000-0000

Fecha: 2010-10-27 11:40:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 89,985
FECHA : OCTUBRE 25 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	146320683	25/10/2010	58,271,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	20,000.00
		TOTAL :	\$ 20,000.00

SON: VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 179134-801-002-8

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.



No. 10-133175-00000-0000

Fecha: 2010-10-27 11:40:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD

☐

Art 33 Decisión 486/00

☒

Indicación que se solicita una patente.

☒

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☒

Descripción de la invención

☒

Dibujos de ser estos pertinentes

☒

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa

☐

Incompleta

☐

PATENTE DE INVENCION PCT

☐

MODELO DE UTILIDAD PCT

☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐

Indicación que se solicita una PCT

☐

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa

☐

Incompleta

☐

DISEÑO INDUSTRIAL

☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa

☐

Incompleta

☐

ESQUEMA DE TRAZADO

☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa

☐

Incompleta

☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
IFP ENERGIES NOUVELLES

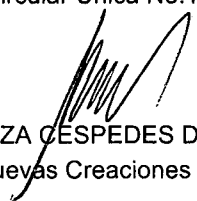
REFERENCIA	Radicación No.	10 133175
	Trámite	2
	Evento	1
	Actuación	430
	Oficio No.	15154

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

1. Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.
2. Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el(los) inventor(s) al(los) solicitante(s) o a su(s) causante(s) (art. 26-k, Dec 486/2000).
3. Adecuar el título, este debe definir en forma breve y precisa el objeto de la invención y estar acorde con la descripción y las reivindicaciones. No será adecuado el uso de nombres propios o marcas registradas o similares para designar productos.

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA GESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha **25 NOV. 2010**
adpa11