

Campo técnico

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de hidrocarburos parafínicos utilizables como combustibles a partir de materias
5 renovables tales y como los aceites y grasas de origen vegetal o animal.

El contexto internacional actual está marcado primero por el crecimiento rápido en necesidad de combustibles, especialmente de bases gasóleos y querosenos y, en segundo lugar, por la importancia de las problemáticas relacionadas con el
10 calentamiento global y la emisión de gases con efecto invernadero. De lo anterior, resulta una voluntad de reducir la dependencia energética con respecto a las materias primas de origen fósil y de reducción de las emisiones de CO₂. En este contexto, la búsqueda de nuevas cargas procedentes de fuentes renovables constituye una problemática que reviste una importancia creciente. Entre estas
15 cargas, se puede nombrar por ejemplo los aceites vegetales (alimenticios o no) o procedentes de algas y las grasas animales.

Estas cargas principalmente están compuestas de triglicéridos y ácidos grasos libres, conteniendo dichas moléculas cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos con un
20 número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 24, y un número de insaturados generalmente comprendido entre 0 y 3, con valores más elevados para los aceites de algas por ejemplo. Las cargas renovables contienen impurezas tales y como compuestos nitrogenados, y metales presentes bajo la forma de fosfolípidos que contienen elementos tales y como el fósforo, el calcio, el magnesio, el hierro, el
25 potasio y sodio.

La masa molecular muy elevada (> 600g/mol) de los triglicéridos y la viscosidad elevada de las cargas consideradas hacen que su utilización directa o en mezcla en las bases combustibles plantea dificultades para los motores modernos. Sin
30 embargo, las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los triglicéridos básicamente

son lineales y su longitud (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en las bases combustibles.

Por consiguiente, se hace necesario transformar estas cargas para obtener bases combustibles (incluido el diésel y el queroseno) de buena calidad que puedan responder especialmente a las especificaciones, directamente o previa mezcla, con otros cortes procedentes del petróleo crudo. El diésel debe cumplir con la especificación EN590 y el queroseno debe cumplir con los requisitos descritos en el “International Air Transport Association matériel (IATA) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications” como ASTM D1655.

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

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

- la reacción de hidrogenación de los insaturados de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos de los triglicéridos y ésteres.
- Las reacciones de desoxigenación según dos vías de reacción:
 - o La hidrodesoxigenación (HDO) que conduce a la formación de agua mediante el consumo de hidrógeno y la formación de hidrocarburos con un número de carbono (C_n) igual al número de las cadenas de ácidos grasos iniciales,
 - o La descarboxilación/descarbonilación que conduce a la formación de óxido de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO_2) y la formación de hidrocarburos que contienen un carbono menos (C_{n-1}) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales,

- las reacciones de hidrodesnitrogenización (HDN), con las cuales se designa las reacciones que permiten retirar el nitrógeno de la carga con la producción de NH_3 .

La hidrogenación de los insaturados de las cadenas hidrocarbonadas (doble unión carbono-carbono) es fuertemente exotérmica y la elevación de temperatura provocada por el desprendimiento de calor puede conducir a niveles de temperatura donde la parte de las reacciones de descarboxilación se vuelve significativa. Las reacciones de hidrodesoxigenación, y las reacciones de descarboxilación también son reacciones exotérmicas. En general, la hidrodesoxigenación se favorece a una temperatura más baja con respecto a la descarboxilación/descarbonilación la cual induce una pérdida de rendimiento. Las reacciones de hidrodesnitrogenización son más difíciles y necesitan temperaturas superiores a la hidrogenación y la hidrodesoxigenación.

Por consiguiente, se requiere efectuar un control estricto de la temperatura en la sección de hidrotratamiento, ya que una temperatura demasiado elevada presenta el inconveniente de favorecer las reacciones secundarias indeseables como la polimerización, el craqueo, el depósito de coque y la desactivación del catalizador.

20 **Arte anterior**

De esta manera, el documento EP 1 741 768 A1 que describe un procedimiento de hidrotratamiento de una carga que contiene una carga fresca de aceite vegetal que incluye más del 5% en peso de ácidos grasos libres, lo cual crea reacciones indeseables. Con el fin de mitigar este problema, se propone un procedimiento de producción de gasóleo en el cual una carga está sometida al hidrotratamiento y luego a la isomerización, teniendo dicha carga una carga fresca que contiene más del 5% en peso de ácidos grasos libres y al menos un agente diluyente, siendo realizada la etapa de hidrotratamiento a una temperatura comprendida entre los 200 y 400 °C y

estando situado el ratio de agente diluyente a la carga fresca en el margen de 5 a 30 en peso. El agente diluyente puede ser un compuesto hidrocarbonado de origen biológico o no, y preferiblemente es un producto reciclado procedente del procedimiento. El documento EP 1 741 768 A1 también describe que el contenido de la carga fresca (aceite vegetal) en la carga total que entra en la etapa de hidrotratamiento es inferior al 20% en peso.

De tal manera que se enfatiza que la muy amplia difusión de la carga fresca antes de su hidrotratamiento permite reducir la producción de productos procedentes de reacciones secundarias y mejorar la duración de vida del catalizador para permitir condiciones operativas estables durante cerca de 9 meses.

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

- 15 - la cantidad de reciclo para suministrar la cantidad necesaria de agente diluyente es muy elevada. La utilización de un fuerte caudal de líquido produce una elevada pérdida de carga y requiere una transformación considerable de las unidades existentes con el fin de adaptar las dimensiones necesarias del reactor.
- 20 - El consumo de hidrógeno se reduce debido a la promoción de la hidrodesoxigenación mediante reacciones de descarboxilación (formación de CO y de CO₂) gracias a una selección apropiada del catalizador de hidrotratamiento. Sin embargo, la desoxigenación de los triglicéridos mediante la descarboxilación conlleva a una pérdida importante de rendimiento en parafinas, una pérdida de la actividad del catalizador debido al efecto inhibidor del CO y una corrosión aumentada debido a la presencia del CO₂.
- 25
- 30

El documento US2009/0318737 describe un procedimiento para producir combustibles (diésel) procedentes de materias primas renovables tales y como los

aceites y las grasas de origen vegetal y animal. El procedimiento consiste en tratar una primera parte de una materia prima renovable mediante la hidrogenación y desoxigenación en una primera zona de reacción, y una segunda parte de una materia prima renovable mediante hidrogenación y desoxigenación en una segunda zona de reacción. Una parte del producto hidrocarbonado líquido obtenido se recicla en la primera zona de reacción para aumentar la solubilidad hidrógena de la mezcla de reacción utilizando un ratio reciclo en la primera parte de materias primas renovables comprendido entre 2 y 8 en volumen (ratio másico entre 1,7 y 6,9). Por consiguiente, el documento US2009/0318737 describe una tasa de reciclo local en el primer lecho comprendido entre 2 y 8 el volumen (ratio másico entre 1,7 y 6,9). El hecho de maximizar la cantidad de hidrógeno en la fase líquida permite reducir la tasa de desactivación del catalizador, lo que permite reducir la presión, favorecer las relaciones de descarboxilación/descarbonilación y reducir las reacciones de hidrodesoxigenación, y por consiguiente reducir el consumo de hidrógeno. No se suministra ninguna información con respecto a la cantidad de nitrógeno en las materias primas y los efluentes parafínicos.

El documento US2009/0082606 describe un procedimiento de producción de gasóleo a partir de cargas procedentes de fuentes renovables tales y como los aceites vegetales. El procedimiento consiste en tratar dicha carga en una zona de reacción mediante hidrogenación y desoxigenación en presencia de hidrógeno para producir parafinas entre 8 y 24 átomos de carbono. Una porción del producto líquido de reacción se recicla en la zona de reacción en un ratio reciclo sobre carga en volumen comprendido entre 2 y 8 (ratio másico entre 1,7 y 6,9). Es la parte líquida del producto de reacción, previa separación de los compuestos gaseosos, que se recicla en la zona de reacción. Por consiguiente, el documento US2009/0082606 describe una tasa de reciclo líquido comprendida entre 2 y 8 el volumen o entre 1,7 y 6,9 (másico).

La solicitud EP 2 226 375 A1 describe el procedimiento de hidrogenación en continuo que una carga procedente de fuentes renovables que contiene triglicéridos en el sistema de reactor con lecho fijo que tiene varios lechos característicos que comprenden un catalizador de hidrogenación y que están dispuestos en serie en el

5 cual la carga, el gas que contiene el hidrógeno y un agente diluyente, se inyecta en los lechos catalíticos en las condiciones de hidrogenación. La carga se introduce mediante una inyección escalonada de tal manera que los diferentes lechos catalíticos reciban cada vez más carga en el sentido de la corriente. El agente diluyente sólo se agrega a los flujos de carga y de gas que contienen el hidrógeno

10 que entra en el primer lecho catalítico, estando compuesto el agente diluyente del producto de hidrogenación formado en cada lecho catalítico además del agente diluyente agregado, que es una fracción del producto hidrogenado obtenido mediante el procedimiento según la invención y que se recupera a la salida del reactor previa separación. Esta limitación de la cantidad del producto reciclado en el reactor permite

15 limitar el caudal total en el reactor, luego la carga hidráulica en la parte posterior del reactor. De esta manera, el primer lecho catalítico se alimenta mediante una mezcla constituida de un flujo parcial de carga F1, un flujo parcial de gas que contiene el hidrógeno H1 y el agente diluyente líquido agregado reciclado. El segundo lecho se alimenta mediante una mezcla constituida de un flujo parcial de carga F2, un flujo

20 parcial de gas que contiene el hidrógeno H2 así como el producto hidrogenado procedente del lecho 1, del gas que contiene el hidrogeno que no reaccionó y el agente diluyente agregado a la entrada del lecho 1. El ratio en peso de agente diluyente sobre la carga básicamente es el mismo a la entrada de todos los lechos catalíticos y es inferior o igual a 4. Por consiguiente, la solicitud EP 2 226 375 A1

25 describe una tasa de dilución por cada lecho que sólo tiene en cuenta los flujos líquidos y no tiene en cuenta los flujos de gas.

Se sabe que la utilización de una tasa importante de reciclo líquido permite una mejor gestión de la reacción exotérmica y especialmente un mantenimiento de la diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y entrada de cada zona catalítica en una gama aceptable para la explotación industrial del procedimiento.

- 5 Sin embargo, la demandante evidenció que un procedimiento de hidrotratamiento de cargas procedente de fuentes renovables que utiliza una inyección escalonada de carga en las diferentes zonas catalíticas permite una buena gestión de la reacción exotérmica sin por lo tanto imponer un reciclo líquido importante en las diferentes
- 10 zonas catalíticas, gracias al caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica que representa más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento.

Resumen de la invención

- 15 Entonces, el objetivo de la presente invención consiste en proponer un procedimiento de hidrotratamiento de cargas renovables que permite una gestión mejorada de la acción exotérmica y al mismo tiempo limitando la cantidad de líquido reciclado.
- 20 De esta manera, la presente invención se relaciona con un procedimiento de hidrotratamiento de una carga procedente de fuentes renovables para producir hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en un reactor con lecho fijo y con varias zonas catalíticas puestas en serie e incluyendo cada una al menos un catalizador de hidrotratamiento en el cual:
- 25 a) El flujo de la carga total F se divide en un número de diferentes flujos parciales de carga F_1 a F_n igual al número de zonas catalíticas n , siendo n un entero comprendido entre 1 y 10 en el reactor, siendo el primer flujo parcial de carga F_1 inyectado en la primera zona catalítica Z_1 , siendo el segundo flujo parcial
- 30 de carga F_2 inyectado en la segunda zona catalítica Z_2 y así sucesivamente,

si n es superior a 2, operando el procedimiento de hidrotratamiento a una temperatura comprendida entre los 180 y los 400 °C, con una presión comprendida entre 0.1 MPa y 15 MPa, con una velocidad espacial horaria comprendida entre 0.1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, y con un ratio entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga comprendido entre 150 y 1500 Nm³/m³, representando el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento, para producir a la salida del reactor al menos un efluente que contiene hidrocarburos parafínicos,

b) dicho efluente procedente que la etapa a) está sometido al menos a una etapa de separación que permite separar al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos,

c) al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos se recicla en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes de tal manera que

- la tasa de reciclo local en cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica F_n sea inferior o igual a 2, preferiblemente 1,7 y de manera más preferida 1.5.

- La tasa de dilución local en cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseosos diluyentes introducidos en la zona catalítica n y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica F_n sea inferior a 4, preferiblemente inferior a 3.8, y de manera preferida inferior a 3.5, de manera muy preferida inferior a 3, de manera más preferida inferior a 2.5 y de manera aún más preferida inferior a 2.

Uno de los intereses de la presente invención consiste en suministrar un procedimiento que, a pesar de la utilización de una baja tasa de reciclo líquido y especialmente inferior a 2 en cada una de las zonas catalíticas, permite una gestión optimizada de la reacción exotérmica dentro de las diferentes zonas catalíticas, especialmente gracias a la combinación de dicha baja tasa de reciclo en cada una de las zonas catalíticas y de un caudal elevado de hidrógeno a la entrada del primer lecho.

10 Otro interés de la presente invención reside en la utilización de un reciclo líquido bajo que facilita los revamping de unidades existentes. Por “revamping” se entiende según la terminología anglosajona o descongestionamiento, la revisión de la concepción de un equipo ya en funcionamiento que no son obligatoriamente unidades de
15 hidrotratamiento de aceites vegetales, sino que también pueden ser por ejemplo unidades fósiles de hidrotratamiento de carga tipo diésel, para incrementar su producción, sus resultados técnicos, económicos y ambientales así como su confiabilidad.

20 Otro interés de la presente invención reside en la disminución de la cantidad de reciclo líquido necesaria, lo que limita la pérdida de carga y permite la utilización de reactores de dimensiones más pequeñas, la inyección de hidrogeno concentrado en cabezas del reactor lo cual permite conservar una buena distribución en el lecho catalítico.

25 Otro interés de la invención, en el caso preferido donde el reciclo gaseoso rico en hidrógeno se inyecta al 100% en cabeza del reactor, consiste en no tener una inyección de gas en las zonas de enfriamiento (quench) entre los lechos, lo cual simplifica considerablemente la concepción de estas zonas así como el control
30 alrededor de estas zonas.

Otro interés de la presente invención consiste en darle prioridad a la vía hidrodesoxigenación mediante la eliminación del oxígeno y la formación de agua, en vez de la eliminación del oxígeno por medio de reacciones de descarboxilación a través del control de las temperaturas adaptadas a la hidrodesoxigenación en la entrada de cada zona catalítica. Las ventajas que trae esta solución son un aumento del rendimiento de los hidrocarburos parafínicos y la reducción de la cantidad del CO/CO₂ formado, lo cual permite limitar el efecto inhibitor del CO sobre la actividad del catalizador de hidrotratamiento y permite así una reducción de la cantidad de catalizador utilizado. El hecho de darle la prioridad a la vía hidrodesoxigenación también permite reducir la corrosión producida por la presencia de CO₂ en el reactor y disminuir las necesidades en amina necesaria para separar el CO₂.

Descripción de la invención

Según la presente invención, el procedimiento consiste en convertir en hidrocarburos parafínicos, y más especialmente en destilados medianos (querosenos y/o gasóleos), una amplia gama de cargas de origen renovable, básicamente compuestas de triglicéridos y ácidos grasos. Generalmente, esta carga se caracterizan por una masa molar elevada (en la mayoría de los casos superior a 800 g/mol), y las cadenas de ácidos grasos que las componen tienen un número de átomos de carbono generalmente comprendido entre 4 y 30, inclusive pueden alcanzar valores superiores y un número de insaturados por cadena generalmente comprendido entre 0 y 3, con valores superiores que se pueden alcanzar con ciertas cargas específicas.

Según la invención, las cargas procedentes de fuentes renovables ventajosamente se eligen entre los aceites vegetales, los aceites de algas, los aceites de pescados, los aceites alimenticios usados, y las grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de estas cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres.

Entre las cargas que se pueden convertir mediante el procedimiento de la presente invención, se puede mencionar, sin que la presente lista sea exhaustiva: los aceites vegetales tales y como los aceites de colza, de jatrofa, de soya, de palma, de girasol, de oliva, de copra, de camelina, los aceites de pescado o aceites de algas heterótrofas o autótrofas, o también grasas animales tales y como el sebo de vaca, o también residuos procedentes de la industria papelera (tales y como el "tall oil") o mezclas de estas diversas cargas.

Todas esas cargas contienen contenidos elevados en oxígeno así como contenidos muy variables según el origen de las cargas, compuestos azufrados, pero también compuestos nitrogenados y metales como el fósforo, el calcio, el magnesio, el potasio o el sodio. El contenido en metales puede alcanzar hasta 2.500 ppm. Los contenidos en nitrógeno y azufre generalmente están comprendidos aproximadamente entre 1 ppm y 100 ppm en peso, preferiblemente inferiores a 100 ppm, según su naturaleza. Pueden alcanzar hasta el 1% en peso para cargas especiales.

La carga tratada puede encontrarse en estado bruto, o también haber sufrido un tratamiento de refinado o pre-refinado, cuyo objetivo es disminuir el contenido en metales. Esta etapa de pretratamiento puede haber sido realizada previamente, o en una sección de pretratamiento situado antes del reactor de hidrotratamiento. Esta etapa opcional de pretratamiento puede consistir en un tratamiento térmico, asociado a un paso sobre sólidos tales como las alúminas o las sílices-alúminas, o también un tratamiento con vapor de agua, o también un tratamiento con ácido como por ejemplo el ácido fosfórico, o también un tratamiento por resina intercambiadora de iones, o también una asociación de varias de estas etapas de pretratamiento. En general, el pretratamiento puede incluir cualquier método (desgomado, desfosfatación...) conocidos por el experto en la materia que trata del refinado del aceite con fines alimenticias.

Hidrotratamiento

El procedimiento según la invención se relaciona con un procedimiento de
5 hidrotratamiento de una carga procedente de fuentes renovables para producir
hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en un reactor con lecho fijo
teniendo varias zonas catalíticas puestas en serie e incluyendo cada una al menos
un catalizador de hidrotratamiento.

10 Según la invención, dicha carga se mezcla con un gas rico en hidrógeno, que
también puede contener otros compuestos hidrocarburos inertes, es decir que no
reaccionan como tal sobre los catalizadores de hidrotratamiento, contrariamente a los
constituyentes de la carga. Ventajosamente, el hidrógeno puede proceder de una
adición de hidrógeno y/o del reciclaje del gas rico en hidrógeno procedente de la
15 etapa b) de separación después de la etapa de hidrotratamiento y/o del reciclaje del
gas rico en hidrógeno procedente de una etapa posterior del procedimiento de
hidrotratamiento según la invención y preferiblemente de una etapa de separación
después de la etapa posterior de hidroisomerización. En la práctica, el hidrógeno
adicional puede proceder de la reforma al vapor o de la reforma catalítica, y su
20 pureza en hidrógeno en la mayoría de los casos está comprendida entre el 75 y el
99.9% en volumen, siendo generalmente los otros gases presentes el metano, el
etano, el propano y butano. El gas rico en hidrógeno procedente de la etapa b) de
separación después de la etapa de hidrotratamiento o también procedente de la
etapa de separación después de la etapa de hidroisomerización opcional
25 preferiblemente recibe previamente uno o varios tratamientos de purificación
intermediaria antes de ser reciclado en el procedimiento de hidrotratamiento y/o en la
etapa opcional de hidroisomerización.

Para una mejor comprensión de la presente invención, se introducen las siguientes
30 definiciones. Se refieren a la figura 2. El reactor de hidrotratamiento del

procedimiento según la intención puede contener un número variable n de zonas catalíticas.

Se entiende por zona catalítica un lecho catalítico. Cada zona catalítica puede comprender una o varias capas de catalizadores, idénticas o diferentes, eventualmente completada por capas inertes. Las zonas catalíticas pueden contener catalizadores idénticos o diferentes.

Conforme a la invención, el reactor comprende un número n de zonas catalíticas, siendo n un entero comprendido entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 6, de manera preferida entre 2 y 5, de manera muy preferida entre 2 y 4, y de manera aún más preferida entre 2 y 3.

En un modo de realización muy preferido, el reactor comprende 2 zonas catalíticas.

Todos los flujos se expresan en caudal másico.

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

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

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

F3: flujo parcial de la carga introducido en la tercera zona catalítica Z3

y así sucesivamente ...

F $_n$: flujo parcial de la carga introducido en la última zona catalítica Z $_n$

RL1: flujo de reciclo líquido, reciclada en la primera zona catalítica Z1

RL2: flujo de reciclo líquido, reciclada en la segunda zona catalítica Z2

y así sucesivamente ...

RL $_n$: flujo de reciclo líquido, reciclada en la última zona catalítica Z $_n$

RG1: flujo gaseoso reciclado en la primera zona catalítica Z1, el flujo gaseoso comprendiendo hidrógeno en su mayoría

RG2: flujo gaseoso reciclado en la segunda zona catalítica Z2, comprendiendo el flujo gaseoso esencialmente hidrógeno.

y así sucesivamente...

RGn: flujo gaseoso reciclado en la última zona catalítica Zn, comprendiendo el flujo gaseoso esencialmente hidrógeno.

Cuando la adición de gas que contiene el hidrógeno se efectúa a nivel de cualquier zona catalítica, el flujo másico de esta adición se agrega al caudal másico del flujo gaseoso reciclado de dicha zona y por consiguiente se contabiliza en RG1, ..., RGn.

En todo el resto del texto, se entiende por tasa de reciclo local en cada una de las zonas catalíticas (TRn), la relación másica entre la suma de los flujos de reciclo líquidos que alimentan las zonas catalíticas Z1 a Zn-1 y el flujo de reciclo líquido introducido en la zona catalítica Zn sobre el flujo parcial de la carga introducida en la zona catalítica Zn (Fn).

En efecto, la cantidad total de reciclo líquido que atraviesa la zona catalítica Zn comprende el reciclo líquido introducido en las zonas catalíticas Z1 a Zn-1 (RL1 + RL2 + ... RLn-1) y que alimenta y atraviesa las zonas catalíticas Z1 a Zn-1, luego la zona catalítica Zn así como el reciclo líquido introducido en la zona catalítica Zn (RLn).

De tal manera que se expresa la tasa de reciclo local en cada uno de los lechos mediante la siguiente fórmula:

$$TR_n = (RL_1 + RL_2 + \dots + RL_{n-1} + RL_n) / F_n$$

En cuanto a la zona catalítica 1, la tasa de reciclo local en la zona catalítica 1 es la relación másica entre el flujo de reciclo líquido enviado en la primera zona catalítica Z1 (RL1) y el flujo parcial de la carga introducida en la primera zona catalítica 1 (F1):

$$TR_1 = RL_1 / F_1.$$

En todo el resto del texto, se entiende por tasa de dilución de la carga en cada una de las zonas catalíticas (TDn), la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseosos diluyentes, que llegan en la zona catalítica n, y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica Fn.

Para el cálculo de la tasa de dilución, se tiene en cuenta la dilución de la carga a la vez por los flujos líquidos y gaseosos. La cantidad de los flujos líquidos y gaseosos, diluyentes, que atraviesa la zona catalítica n comprende el reciclo líquido introducido en la zona catalítica n-1 (RLn-1) que atraviesa el lecho n, conteniendo el reciclo gaseoso constituido por el gas el hidrógeno que no ha reaccionado en la zona catalítica n-1 (RGn-1), el reciclo líquido y gaseoso introducido en la zona catalítica n (RLn + RGn), así como el producto hidrotratado procedente de la zona catalítica n-1. Se considera que la conversión de la carga en cada lecho catalítico es del 100%. Por consiguiente, la cantidad del producto hidrotratado procedente de la zona catalítica n-1 es igual a la cantidad de carga introducida en la zona catalítica n-1 (Fn-1).

De esta manera, la tasa de dilución en cada una de las zonas catalíticas se define según la invención mediante la siguiente fórmula:

$$TDn = ((F1 + \dots + Fn-1) + (RL1 + \dots + RLn-1 + RLn) + (RG1 + \dots + RGn-1 + RGn)) / Fn$$

Especialmente, haciendo referencia a la zona catalítica 1, la tasa de dilución de la carga en la zona catalítica 1 es la relación másica existente entre el flujo del reciclo líquido y gaseoso diluyentes, enviado en la primera zona catalítica Z1 (RL1 + RG1) y el flujo parcial de la carga introducida en la primera zona catalítica 1 (F1) : $TD1 = (RL1 + RG1) / F1$.

Conforme a la etapa a) del procedimiento según la invención, el flujo de la carga total F se divide en un número de diferentes flujos parciales F1 a Fn igual al número de las zonas catalíticas n en el reactor, siendo el primer flujo parcial de carga F1

inyectado en la primera zona catalítica, siendo el segundo flujo parcial de carga F2 inyectado en la segunda zona catalítica y así sucesivamente, si n es superior a 2, operando dicho procedimiento de hidrotratamiento a una temperatura comprendida entre los 180 y los 400 °C, a una presión comprendida entre 0.1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0.1 h^{-1} y 10 h^{-1} , y con un ratio entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga comprendido entre 150 y $1500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, representando el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica más del 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento, para producir a la salida del reactor al menos un efluente que contiene hidrocarburos parafínicos.

Salvo durante la fase de inicio del procedimiento, se recicla al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos procedente de la etapa b) de separación en la primera zona catalítica Z1 y en las otras zonas catalíticas siguientes Zn. Por consiguiente, dicha fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos juega un papel de agente diluyente líquido para la carga.

Siendo concedida la sección de hidrotratamiento del procedimiento de manera a convertir totalmente las cargas tratadas, el reciclo líquido producido es un flujo de hidrocarburos parafínicos cuyo contenido de oxígeno es muy bajo y preferiblemente inferior al límite de detección analítico, y básicamente está compuesto de parafinas. Por consiguiente, este reciclo líquido es inerte con respecto a las reacciones de hidrotratamiento que se producen en las diferentes zonas catalíticas, y así juega plenamente su papel de diluyente líquido de la carga, lo cual permite delimitar la elevación de temperatura en la primera zona catalítica así como en las zonas catalíticas siguientes, consecuencia de las reacciones exotérmicas que se producen.

Durante la fase de inicio, se puede inyectar una amplia gama de hidrocarburos como agente diluyente líquido, como por ejemplo un corte gasóleo liviano hasta que

suficiente producto hidrotratado sea disponible para ser reciclado en la primera zona catalítica Z1 y en las zonas catalíticas siguientes Zn.

Conforme a la invención, dicho procedimiento de hidrotratamiento opera a una
5 temperatura comprendida entre los 180 y 400 °C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre los 200 y 350 °C, con una presión comprendida entre 0.1 MPa y 15 MPa, preferiblemente comprendida entre 0.5 y 10 MPa, y de manera preferida comprendida entre 1MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0.1h^{-1} y 10h^{-1} , y con un ratio entre el caudal total de hidrógeno y el caudal total
10 de carga comprendido entre 150 y $1.500\text{Nm}^3/\text{m}^3$.

Tal y como se indicó anteriormente, el hidrógeno se utiliza en exceso. En el procedimiento según la invención, la cantidad total de hidrógeno utilizado en dicho procedimiento es tal que el ratio entre el caudal total de hidrógeno y el caudal total de
15 carga está comprendido entre 150 y $1.500\text{Nm}^3/\text{m}^3$, preferiblemente entre 400 y $1.200\text{Nm}^3/\text{m}^3$, preferiblemente entre 600 y $900\text{Nm}^3/\text{m}^3$.

Preferiblemente, la velocidad espacial horaria definida como siendo el ratio entre el
20 caudal volumétrico total de carga tratada y el volumen total de catalizador en la sección de hidrotratamiento está comprendida entre 0.1h^{-1} y 5h^{-1} , y de manera preferida entre 0.1h^{-1} y 3h^{-1} .

Ventajosamente, el procedimiento de hidrotratamiento según la invención puede
25 operar a contracorriente o en el sentido de la corriente ascendente o descendente y preferiblemente en el sentido de la corriente descendente.

Un criterio esencial de la invención reside en el hecho que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica que representa más del 80% en
30 peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de

hidrotratamiento, preferiblemente más del 90% y de manera preferida, se envía la totalidad del caudal másico de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento en la primera zona catalítica Z1.

- 5 La utilización de un fuerte caudal de gas a la entrada de la primera zona catalítica Z1 permite la utilización de un bajo caudal de reciclo líquido en todas las zonas catalíticas, y especialmente en la primera zona (las siguientes se benefician de la dilución procedente de la carga tratada en los lechos superiores). En efecto, la utilización de un fuerte caudal de gas a la entrada de la primera zona catalítica Z1
- 10 constituye un volumen de gas reactivo que se calienta al absorber una parte de la reacción exotérmica. Un caudal de reciclo líquido muy elevado ya no es necesario para generar la reacción exotérmica. Lo anterior permite la utilización de los reactores de hidrotratamiento con dimensiones comparables a aquellas de los reactores de hidrotratamiento de cortes petroleros como los gasóleos (y por
- 15 consiguiente reducir los costos), limitar las pérdidas de cargas y evitar fenómenos de atoramiento del reactor.

- La utilización de una cantidad importante de hidrógeno a nivel de la primera zona
- 20 catalítica también permite facilitar la transferencia del hidrógeno de la fase gas hacia la fase líquida y por consiguiente hacia el catalizador. En efecto, en el procedimiento según la invención y especialmente en la primera zona catalítica, la eficacia global de la reacción de hidrodesoxigenación es potencialmente ilimitada por la intensidad de esta transferencia. En efecto, el catalizador no siempre se utiliza de manera óptima
- 25 en las primeras fases de la reacción de hidrodesoxigenación debido a la dificultad de alimentar el catalizador en hidrógeno. La transferencia del gas hacia el líquido sigue siendo importante, pero no siempre suficiente para corresponder a la demanda de hidrógeno para convertir la carga. El aumento del caudal de hidrógeno en la primera zona catalítica va en el sentido de un aumento de la transferencia de gas- líquido, y

por consiguiente de un mejor aporte de hidrógeno hacia el catalizador. Por consiguiente, este se está utilizando de manera óptima, siendo la eficacia global del reactor limitada por la intensidad de la transferencia gas-líquido. Por consiguiente, se optimiza la iso-conversión de la carga, la cantidad de catalizador para poner en el reactor, y especialmente en la primera zona catalítica,

En caso en que se envíe hacia la primera zona catalítica el 80% en peso o más del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento, ventajosamente se puede inyectar uno o varios flujos de hidrógeno entre las zonas catalíticas que siguen la primera zona.

Por otra parte, se encontró que era ventajoso inyectar la carga en las diferentes zonas catalíticas (caudal másico F_1 inyectado en la zona Z_1 , F_2 en la zona Z_2 , etc...) de tal manera que las proporciones crecientes de carga sean inyectadas en las zonas catalíticas sucesivas. Lo anterior se traduce por la siguiente relación:

$F_{(n-1)}$ inferior o igual a F_n/F , para el caso general cuando n es el número de zonas catalíticas puestas en juego.

Así, preferiblemente, los diferentes flujos parciales de carga se inyectan en las zonas catalíticas sucesivas en proporciones crecientes de tal manera que F_1/F sea inferior o igual a F_2/F , el mismo inferior o igual a F_3/F , y así sucesivamente hasta que $F_{(n-1)}/F$ sea inferior o igual a F_n/F .

La ventaja que trae tal distribución de la carga en las diferentes zonas catalíticas sucesivas reside en el hecho que las temperaturas de salida de las diferentes zonas siguen un perfil ascendente, lo cual permite ajustar la diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y entrada de cada zona catalítica para que sea comparable para cada zona catalítica.

Los flujos parciales de carga inyectados a la entrada de las zonas catalítica situadas después de la primera zona catalítica Z1 ventajosamente pueden ser estrictamente idénticos al flujo de carga inyectado a la entrada de la zona Z1, pero también pueden ser una carga de origen renovable pero de naturaleza diferente.

- 5 De esta manera, la carga total se distribuye en diferentes flujos F1, F2,,,,, Fn que alimentan a las diferentes zonas catalíticas sucesivas. Una adición de gas rico en hidrógeno eventualmente puede ser inyectado antes de la primera zona catalítica Z1 así como entre las zonas catalíticas Zn y Zn+1 que siguen la primera zona. El flujo de
- 10 carga F1 eventualmente adicionado con un complemento de gas que contiene el hidrógeno se mezcla con un flujo de reciclo líquido y gaseoso (RL1 y RG1) preferiblemente, antes de que dicho flujo de carga F1 sea enviado en la primera zona catalítica Z1, o directamente en la primera zona catalítica Z1. De igual manera, el
- 15 flujo de carga (F2), eventualmente adicionado con un complemento de gas que contiene el hidrógeno, se mezcla con un flujo de reciclo líquido RL2 y eventualmente gaseoso RG2 en el caso cuando el 100% del caudal másico de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento no se envía a la primera zona catalítica Z1 y así sucesivamente hasta la n^{ava} zona catalítica.
- 20 De la misma manera, los flujos parciales de carga inyectados en las zonas catalíticas después de la primera zona F2 a Fn, eventualmente adicionados con un complemento de gas que contiene el hidrógeno, y mezclados con los flujos de reciclo líquidos correspondientes RL2 a RLn y eventualmente con los flujos de reciclo gaseosos RG2 a RGn, se mezclan con los compuestos procedentes de las zonas
- 25 calificadas anteriores, preferiblemente se mezclan con los compuestos procedentes de las zonas catalíticas anteriores, preferiblemente en zonas de mezclas, entre dichas zonas catalíticas. Dichos flujos parciales de carga también eventualmente pueden ser directamente enviados en las zonas de nuestras entre las zonas catalíticas antes de ser mezcladas.

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

- 5 - La carga inyectada a la entrada de la zona Z2 (F2), de tal manera que la relación másica F2/F sea superior o igual a la relación másica F1/F.
- El reciclo líquido inyectado a la entrada de la zona Z2 (RL2) , compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos,
- 10 - el reciclo gaseoso inyectado a la entrada de la zona Z2 (RG2), compuesto en su mayoría de hidrógeno, incluyendo una eventual adición de gas que contiene hidrógeno también contabilizado en RG2,
- Los flujos procedentes de la zona catalítica líquidos y gaseosos procedentes de la zona catalítica 1: (RL1 + RG1 + F1 en caudal másico):
- 15 - siendo RL1 el reciclo líquido inyectado a la entrada de la zona Z1, compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos y habiendo atravesado la zona Z1,
- 20 - siendo RG1 el reciclo gaseoso inyectado a la entrada de la zona Z1, compuesto en su mayoría de hidrógeno que no reaccionó en la zona Z1,
- correspondiente F1 al efluente hidrotratado formado por la conversión de la carga Z1, considerando que las condiciones operativas aplicadas permiten
- 25 obtener el 100% de conversión de la carga en cada zona catalítica. Los hidrocarburos líquidos presentes en este efluente son exentos de oxígeno y casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos.

Previamente a la introducción en el procedimiento de hidrotratamiento, la

30 temperatura de los flujos parciales de carga F1, F2,..., Fn es ventajosamente inferior a los 150 °C. Debe ser suficiente para permitir una disminución suficiente de viscosidad y por consiguiente una transferencia adecuada de las cubetas de

almacenamiento hasta la sección de reacción del hidrotratamiento. No es ni útil ni deseable llevar la temperatura de la carga a unos valores superiores en ausencia de hidrógeno, con el fin de evitar cualquier degradación de las cargas como consecuencia de la polimerización y por consiguiente de coquización por ejemplo y

5 controlar la temperatura de entrada de las zonas catalíticas que siguen la primera.

De la misma manera, la temperatura del reciclo gaseoso RG1 a RGN inyectado, eventualmente en mezcla con el hidrógeno de complemento a la entrada de las zonas catalíticas Z1 a Zn compuesto en su mayoría de hidrógeno, que se mezcla con

10 los flujos parciales de carga, es la más baja posible compatible con la operación del procedimiento, ya que es ventajoso para el procedimiento mezclar la carga con el hidrógeno a baja temperatura, con el fin de reducir la temperatura mediante el efecto de quench aplicado a los productos hidrocarburos que salen de las diferentes zonas catalíticas.

15 La temperatura del flujo total (líquido + gaseoso) inyectado a la entrada de la zona catalítica Z1 (carga + reciclo el líquido + reciclo gaseoso + eventualmente H₂ de complemento) se debe ajustar con mucho cuidado.

20 Sin embargo, siendo exotérmicas las reacciones de hidrodesoxigenación y/o descarboxilación que se producen en las zonas catalíticas, la temperatura aumenta a medida que la carga se transforma en las diferentes zonas catalíticas.

Preferiblemente, la temperatura a la entrada de la primera zona catalítica Z1 es

25 superior a los 180 °C, de manera preferida superior a los 200 °C, y la temperatura a la salida de dicha primera zona es preferiblemente inferior a los 350 °C, de manera preferida inferior a los 320 °C, y de manera preferida inferior a los 300 °C.

La temperatura a la entrada de cada una de las zonas catalíticas que siguen la

30 primera también debe ser controlada de tal manera que la temperatura de la mezcla

a la salida de una zona catalítica anterior no sea demasiado elevada para evitar las reacciones secundarias tales y como la polimerización, el craqueo y la desactivación del catalizador.

- 5 Las temperaturas a la entrada de las zonas catalíticas que siguen la primera ventajosamente pueden ser superiores a aquella a la entrada de la zona anterior, generalmente inferior a los 300 °C y de manera preferida inferior a los 280 °C.

- 10 La temperatura a la salida de al menos una zona catalítica que sigue la primera preferiblemente es superior a los 260 °C, preferiblemente superior a los 280 °C. Las temperaturas a la salida de cada una de las zonas catalíticas que siguen la primera preferiblemente son inferiores a los 400 °C, y de manera aún más preferida inferior a los 380 °C, y de manera más preferida inferior a los 350 °C.

- 15 En general, se mantiene una diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y entrada de cada zona catalítica comprendida entre 1 y 80 °C, preferiblemente entre los 20 y 78 °C, de manera preferida entre los 25 y 75 °C.

- 20 Los flujos parciales de carga F2 a Fn, adicionados con los reciclos líquidos RL2 a RLn y con los reciclos de gas RG2 a RGn, inyectados en las zonas catalíticas situadas en la parte posterior de la primera zona catalítica Z1, en las cuales se mezclan con el efluente hidrotratado procedente de la zona n-1, permiten una disminución de la temperatura del producto hidrotratado formado y por consiguiente un control de la temperatura a la entrada de la zona catalítica siguiente. Las mismas familias de reacciones se producen en la zona Zn y la zona Zn-1, con una cinética un poco más rápida en la zona Zn-1, debido a una temperatura promedio superior.
- 25

- Según una variante preferida, se pueden controlar las válvulas de regulación de los flujos parciales de carga, de reciclo líquido y de gas que contienen el hidrógeno, por los valores de temperatura a la entrada de la primera zona catalítica y de diferencia
- 30

de temperatura de salida y entrada en cada zona catalítica con el fin de ajustar los flujos parciales de carga y de hidrógeno así como el flujo del reciclo el líquido durante el funcionamiento. Asimismo, el control de la temperatura se puede realizar al modificar la temperatura de la carga y/o de hidrógeno inyectado y/o del reciclo líquido y gaseoso. De esta manera, la temperatura deseada a la entrada de las zonas catalíticas y/o el delta de temperatura en las zonas catalíticas se mantiene y preferiblemente se ajusta el perfil de temperatura que sube en las zonas catalíticas.

Conforme a la invención, se recicla al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes de tal manera que

- La tasa de reciclo local sobre cada uno de los lechos es decir la relación másica entre el flujo de dicha fracción líquida reciclada y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica F_n es inferior o igual a 2, preferiblemente inferior igual a 1.7, de manera preferida inferior igual a 1.5.

Se sabe que la utilización de una importante tasa de reciclo líquido permite una mejor gestión de la reacción exotérmica y especialmente un mantenimiento de la diferencia de temperatura entre la temperatura de salida y entrada de cada zona catalítica en una cama aceptable para la explotación industrial del procedimiento. De manera sorprendente, a pesar de la implementación de una tasa de reciclo líquido baja, la presente invención permite una gestión optimizada de la reacción exotérmica en el seno de las diferentes zonas catalíticas gracias a la combinación de dicha tasa de reciclo baja con un fuerte caudal de hidrógeno a la entrada del primer lecho.

Por otra parte, la utilización de un reciclo líquido bajo facilita los revamping de unidades existentes. Según la terminología anglosajona, se entiende por “revamping” la revisión de la concepción de un equipo ya en funcionamiento para incrementar su

producción, sus resultados técnicos, económicos y ambientales así como su confiabilidad.

Preferiblemente, la tasa de dilución local en cada uno de los lechos, es decir la relación másica entre la cantidad de los flujos líquidos y gaseosos introducidos en la zona catalítica n y el flujo parcial de carga introducido en la zona catalítica F_n es inferior a 4, preferiblemente inferior a 3.8, de manera preferida inferior a 3.5, de manera muy preferida inferior a 3, de manera más preferida inferior a 2.5 y de manera aún más preferida inferior a 2.

Conforme a la invención, cada zona catalítica incluye al menos un catalizador de hidrotratamiento.

El tipo de catalizadores de hidrotratamiento utilizados en el procedimiento según la intención es muy conocido en el arte anterior y pueden ser una asociación de los catalizadores descritos a continuación. Un solo catalizador o varios catalizadores idénticos o diferentes ventajosamente pueden ser utilizados en las zonas catalíticas. También se puede agregar un sólido inerte al principio y/o al fondo del lecho catalítico para asegurar una buena hidrodinámica en el lecho catalítico.

El catalizador de hidrotratamiento ventajosamente es un catalizador de hidrotratamiento que incluye una función hidro-desidrogenante que incluye al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente elegidos entre el níquel y el cobalto, tomado sólo o en mezcla, preferiblemente en asociación con al menos un metal del grupo VIB preferiblemente elegido entre el molibdeno y el tungsteno, tomado sólo o en mezcla, y un soporte elegido en el grupo formado por la alúmina, la sílice, los sílices-alúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. También, este soporte ventajosamente puede incluir otros compuestos y por ejemplo óxidos elegidos en el grupo formado por el óxido de boro, de circonia, el óxido de titanio, el anhídrido fosfórico. El soporte preferido es un soporte de alúmina.

Preferiblemente, se utiliza un catalizador de tipo NiMo en un soporte de alúmina.

El contenido en óxidos de metales de los grupos VIII y preferiblemente en óxido de níquel es ventajosamente comprendido entre uno, 5:10 por ciento en peso de óxido de níquel (NiO) y preferiblemente entre 1 y 5 por ciento en peso de óxido de níquel y el contenido en óxidos de metales de los grupos VIB y preferiblemente en trióxido de molibdeno es ventajosamente comprendida entre 1 y 30% en peso de óxidos de molibdeno (MoO_3), preferiblemente de 5 a 25% en peso, siendo los porcentajes expresados en porcentaje peso con respecto a la masa total del catalizador.

Dicho catalizador también ventajosamente puede contener un elemento estimulante elegido entre el fósforo y el boro, tomados solos o en mezcla con un contenido en peso de óxido de dicho elemento estimulante ventajosamente inferior al 20% y de manera preferida inferior al 10% y ventajosamente de al menos 0.001% con respecto a la masa total del catalizador.

Tratándose de catalizadores activos bajo la forma de sulfuros, y en general teniendo las cargas tratadas contenidos limitados en azufre (en general menos de 100 ppm en peso, y con mayor frecuencia, menos de 50 ppm en peso), generalmente es conveniente adicionar al conjunto de los flujos de carga, un compuesto azufrado conocido del experto. Este dispositivo permite conservar bajo su forma sulfura los catalizadores de hidrotratamiento utilizados en el presente procedimiento, y así mantener una actividad catalítica suficiente a lo largo del ciclo.

El volumen de catalizador y la formulación del o de los catalizadores utilizados en las zonas catalíticas del procedimiento según la intención se hará tan de tal manera que la conversión de la carga es decir la tasa de eliminación del oxígeno es casi completa y preferiblemente completa a la salida de la primera zona Z1 y preferiblemente en las zonas catalíticas siguientes.

No se sale del marco de la presente invención si se utiliza en la etapa de hidrotratamiento del procedimiento según la intención, de manera simultánea o de manera sucesiva, un solo catalizador o varios catalizadores diferentes en las zonas catalíticas.

El procedimiento según la invención utiliza reactores de lecho fijo con flujo de goteo conocidos del experto en la materia. Los reactivos (carga e hidrógeno) se introducen en el reactor según un flujo descendente en el sentido de la corriente de arriba hacia abajo del reactor. Tales reactores por ejemplo se describen en el documento US 7 070 745.

Entre cada zona catalítica, es posible inyectar nitrógeno adicional en complemento y/o de reciclo del gas rico en hidrógeno procedente de la etapa b) de separación, con el fin de aprovechar un efecto de temple (quench según el término anglosajón) y obtener las temperaturas deseadas a la entrada de la zona catalítica siguiente. Así, ventajosamente se pueden instalar cajas de quench en cada zona catalítica, con el fin de asegurar una mejor homogeneidad de los deltas de temperaturas en toda la sesión del reactor, y para todas las zonas catalíticas.

De la misma manera, posiblemente se pueden instalar distribuidores preferiblemente bajo los dispositivos de quench entre cada zona catalítica, con el fin de garantizar la alimentación homogénea en carga líquida y gas, en toda la sección del reactor, y para todas las zonas catalíticas.

Sin embargo, según una variante preferida en la cual el 100% del reciclo gaseoso rico en hidrógeno se inyecta en cabeza del reactor, sólo se inyecta el líquido en las zonas inter lechos catalíticos, lo cual simplifica considerablemente el diseño de estas zonas.

Una ventaja del procedimiento según la intención consiste en su gran flexibilidad, según el origen de la carga. Unas cargas que se diferencian notablemente entre sí mismas, especialmente por sus diferentes grados de saturación de las cadenas hidrocarbonadas, se pueden convertir totalmente tanto en lo que se refiere a la
5 eliminación del oxígeno (lo cual conlleva una eficacia máxima de dilución de la carga en la zona siguiente) como en lo que se relaciona con la eliminación del nitrógeno (que permite un funcionamiento mucho mejor de la etapa eventual de hidroisomerización en la parte posterior).

- 10 Opcionalmente, las cargas procedentes de fuentes renovables también se pueden tratar en el procedimiento según la invención en mezcla con cortes petroleros tales y como los gasóleos, los querosenos, inclusive las gasolinas procedentes de los procedimientos de refinamiento petrolero. Preferiblemente, las cortes petroleras son cargas petroleras del tipo destilados medianos escogidas entre el grupo formado por
15 los gasóleos y/o los querosenos de destilación atmosférica directa y los gasóleos y/o los querosenos procedentes del procedimiento de conversión, o cualquiera de su mezcla.

- Preferiblemente, los cortes petroleros se eligen en el grupo formado por los gasóleos
20 atmosféricos de destilación directa, los gasóleos procedentes de procedimientos de conversión tales y como por ejemplo aquellos procedentes del coque, de una hidroconversión en lecho fijo (algo así como aquellos procedentes de los procedimientos HYVAHL® de tratamiento de los pesados puestos a punto por la demandante), de una unidad de craqueo catalítico (corte LCO procedente del FCC) o
25 de los procedimientos de hidrotratamiento de los pesados en lecho burbujeante (tales y como aquellos procedentes de los procedimientos H-OIL®), o también los aceites desasfaltados (por ejemplo con propano, butano, o pentano) que provienen del desasfaltado de residuo al vacío de destilación directa, o de residuos procedentes de los procedimientos de conversión de las cargas pesadas tales como por ejemplo

HYVAHL® y H-OIL®. También, ventajosamente las cargas pueden formarse mediante mezcla de estas diversas fracciones. También, ventajosamente pueden contener cortes gasóleos livianos o querosenos con un perfil de destilación de cerca de 100 °C a cerca de 370 °C. También, ventajosamente pueden contener extractos
5 aromáticos y parafinas obtenidos en la fabricación de aceites lubricantes.

En este caso, la cantidad de reciclo líquido enviado a la primera zona catalítica de la sección hidrotratamiento se puede reducir ampliamente inclusive se puede eliminar ya que estos flujos de cargas petroleras producen, durante su tratamiento con el
10 hidrógeno, desprendimientos de calor más limitados que durante el tratamiento de cargas de origen renovable que contienen cantidades notables de oxígeno.

Separación

15 Conforme a la invención, el efluente que contiene hidrocarburos parafínicos procedente de la etapa a) está sometido a al menos una etapa b) de separación que permite separar al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

20 Dicha etapa de separación ventajosamente permite separar también al menos una fracción líquida que contiene agua.

Dicha fracción gaseosa separada después de la etapa b) y que contiene el hidrógeno, se recicla en la etapa a). Dicha fracción gaseosa también ventajosamente
25 comprende el CO, el CO₂, el H₂S, los gases livianos y eventualmente agua.

Según una variante, la separación se puede realizar en al menos 2 etapas y preferiblemente en un separador de alta temperatura y de muy alta presión (HTHP)
30 que permite separar una fracción gaseosa que contiene el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases livianos y gran parte del agua formada durante las reacciones de

hidrodesoxigenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos, siendo enviada luego la fracción gaseosa en un separador de baja temperatura y alta presión de manera a separar una fracción gaseosa que contiene el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases livianos y gran parte del agua formada durante las reacciones de hidrodesoxigenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

El separador de alta temperatura y alta presión (HTHP) preferiblemente opera sin reducción notable de presión con respecto a la presión en el reactor de hidrotratamiento, es decir a una presión tal que la presión de la separación no es inferior a la presión en la etapa de hidrotratamiento menos 1 MPa, y a una temperatura entre los 145 °C y los 360 °C y preferiblemente entre los 250 y 300 °C. Dicha separación de alta temperatura y alta presión (HTHP) permite separar una fracción gaseosa que contiene el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases livianos y gran parte del agua formada durante las reacciones de hidrodesoxigenación y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

En caso de que la etapa b) de separación se realice en al menos dos etapas, ventajosamente una etapa de separación del agua se implementa después de dicha etapa b), de manera a separar una fracción gaseosa que contiene el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, los gases livianos, una fracción líquida que contiene el agua y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos. Dicha etapa de separación del agua ventajosamente se realiza según los métodos conocidos por el experto en la materia y preferiblemente en un separador de baja temperatura y alta presión. A la separación del agua en un separador baja temperatura y alta tensión eventualmente le puede seguir una etapa de separación en un separador de baja temperatura y baja presión.

Luego, dicha fracción gaseosa que contiene el hidrógeno ventajosamente puede ser reciclada en la etapa a),

Según otra variante, la etapa b) de separación se realiza en dos etapas, efectuándose la primera separación en un separador de baja temperatura y alta presión (LTHP) preferiblemente sin reducción notable de presión con respecto a la presión en el reactor de hidrotratamiento, es decir a una presión tal que la presión de la separación no es inferior a la presión en la etapa de hidrotratamiento menos 1 PMa, operando dicha primera etapa a una temperatura comprendida entre los 25 °C y 200 °C, preferiblemente entre los 50 y 150 °C y una presión comprendida entre 0.1 y 15 MPa y preferiblemente entre 2 y 10 MPa, efectuándose la segunda separación en un separador de baja temperatura y baja presión (LTLP) a una temperatura comprendida entre los 25 °C y 200 °C y preferiblemente entre los 50 y 150 °C y a una presión comprendida entre 0.1 y 8 MPa y preferiblemente entre 0.5 y 5 MPa. La primera etapa de separación (LTHP) permite separar una fracción gaseosa que contiene el hidrógeno, el CO, el CO₂, el H₂S, y los gases livianos liberados del agua, una fracción líquida que contiene el agua y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

Luego, dicha fracción gaseosa que contiene el hidrógeno ventajosamente se puede reciclar en la etapa a).

El propósito de esta etapa consiste en separar el agua del efluente del hidrocarbonado líquido. Por eliminación del agua, se entiende la eliminación del agua producida por las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) y/o inyectada en la sección de reacción. La eliminación más o menos completa del agua ventajosamente depende de la tolerancia al agua del catalizador de hidroisomerización utilizado en la etapa opcional siguiente del procedimiento según la invención. La eliminación del agua se puede realizar por medio de todos los métodos y técnicas conocidos del

experto en la materia, tales y como por ejemplo el secado, el paso sobre un desecador, flash, extracción mediante un disolvente, destilación y decantación o mediante la asociación de al menos dos de estos métodos.

- 5 En caso de que fuese necesario, el gas que contiene el hidrógeno que ha sido separado durante la etapa b) de separación según la invención y/o la etapa opcional de hidroisomerización, ventajosamente se separa al menos en parte para reducir su contenido en livianos (C1 a C4). De la misma manera, ventajosamente recibe uno o varios tratamientos de purificación intermedia, preferiblemente al menos un lavado
- 10 con al menos una amina que busca evacuar el CO₂, preferiblemente seguido por una metanización y/o una separación mediante una absorción modulada en presión (en inglés Pressure Swing Adsorption o (PSA)), antes de ser reciclado.

- Ventajosamente, se puede introducir el hidrógeno de reciclo, preferiblemente
- 15 purificado, bien sea con la carga que entra en el procedimiento según la invención y/o en la etapa de hidroisomerización opcional, o bajo la forma de hidrógeno de temple entre los lechos de catalizadores de hidrodesoxigenación según la invención y/o de hidroisomerización.

- 20 De manera opcional, se puede implementar una etapa de purificación final de los diferentes contaminantes por medio de los métodos conocidos del experto en la materia, tales y como por ejemplo mediante la remoción con vapor o con nitrógeno o mediante fusión y/o masa de captación o secado al vacío.

- 25 Conforme a la invención, se recicla al menos una parte de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos en la primera zona catalítica y en las zonas catalíticas siguientes con las tasas de reciclo y dilución tales y como está descritos anteriormente, en mezcla con los flujos parciales de carga correspondientes.

La parte del efluente líquido que no se recicla para ser adicionada al flujo parcial de carga inyectado F1 a Fn como reciclo líquido ventajosamente puede ser enviada bien sea directamente al pool combustible para ser incorporado al pool gasóleo, o directamente en una etapa opcional de hidroisomerización (HIS), con el fin de
 5 producir bases de querosenos y/o de gasóleos con propiedades en frío mejoradas.

Hidroisomerización

Según un modo de realización preferido, se hidroisomeriza al menos una parte de la
 10 fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos obtenidos después de la etapa b) de separación en presencia de un catalizador de hidroisomerización.

De esta manera, la etapa opcional de hidroisomerización del procedimiento según la invención opera ventajosamente a una temperatura comprendida los 150 y 500 °C, preferiblemente entre los 150 y 450 °C, y de manera más preferida entre los 200 y 450 °C, de manera más preferida entre los 250 de 400 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 2 MPa y 9 MPa, y de manera más preferida entre 3 MPa y 7 MPa, a una velocidad volumétrica horaria ventajosamente comprendida entre 0.1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, preferiblemente entre 0.2 y 7 h⁻¹
 15 y de manera muy preferida entre 0.5 y 5 h⁻¹, con un caudal de hidrógeno tal que la relación volumétrica hidrógeno/hidrocarburos es ventajosamente comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de carga, preferiblemente entre 100 y 1.000 Nm³ de hidrógeno por m³ de carga y de manera muy preferida entre 150 y 1.000 Nm³ de hidrógeno por m³ de carga.

25 Dicha etapa de hidroisomerización puede operar a contracorriente o en el sentido de la corriente y preferiblemente en el sentido de la corriente.

Los catalizadores de hidroisomerización utilizados son ventajosamente de tipo
 30 disfuncional, es decir que poseen una función hidro/deshidrogenante y una función

hidroisomerizante y ventajosamente comprende al menos un metal del grupo VIII elegido entre el platino y el paladio activos bajo su forma reducida y el níquel y el cobalto utilizados preferiblemente bajo su forma sulfurada y/o al menos un metal la del grupo VIB elegido entre el molibdeno o el tungsteno como función
5 hidrodeshidrogenante y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante.

Cuando el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido total en metal noble del catalizador de hidroisomerización
10 ventajosamente está comprendido entre 0.01 y 5% en peso con respecto al catalizador terminado, de manera preferida entre 0.02 y 4% en peso y de manera muy preferida entre 0.005 y 2% en peso.

Cuando el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal del grupo
15 VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido en metal del grupo VIB del catalizador de hidroisomerización ventajosamente está comprendido, en equivalente óxido, entre el 5 y el 40% en peso con respecto al catalizador terminado, de manera preferida entre el 10 y el 35% en peso y de manera muy preferida entre el 15 y el 30% en peso y el contenido en metal del grupo VIII de
20 dicho catalizador está ventajosamente comprendido, en equivalente óxido, entre el 0,5 y el 10% del peso con respecto al catalizador terminado, de manera preferida entre el 1 y el 8% en peso y de manera muy preferida entre el 1.5 y el 6% en peso. Preferiblemente, el catalizador de hidroisomerización comprende NiW.

25 Según otro modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante, siendo elegido dicho soporte mineral amorfo entre las alúminas mejoradas con flúor y/o cloro, las sílices-alúminas y las alúminas siliceadas y de manera preferida las

sílices-alúminas. De manera muy preferida, el catalizador comprende NiW sobre sílices-alúminas.

Según otro modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización
5 comprende al menos un tamiz molecular, preferiblemente al menos un tamiz molecular zeolita y de manera más preferida, al menos un tamiz molecular zeolita 10 MR monodimensional como funciona hidroisomerizante.

Los tamices moleculares zeolitas se definen en la clasificación "Atlas of Zeolite
10 Structure Types", W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001 Elsevier, al cual también se refiere la presente solicitud y se eligen entre estos tamices moleculares zeolitas de tipo estructural TON, tal y como la UN-10, FER, tal y como la ferrita, EUO, elegidos entre la EU-1 y la ZSM-50, tomadas solas o en mezcla, o los tamices moleculares zeolitas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y
15 EU-11, tomados solos o en mezcla.

Preferiblemente, dicho catalizador de hidroisomerización también comprende un aglutinante constituido por una matriz mineral porosa. También, dicho aglutinante ventajosamente puede ser utilizado durante la etapa de puesta en forma de dicho
20 catalizador de hidroisomerización.

Fraccionamiento

Luego, ventajosamente se somete el efluente hidroisomerizado, al menos en parte, y
25 preferiblemente en su totalidad, a una o varias separaciones.

La o las etapas de separación de este efluente procedente de la etapa de hidroisomerización ventajosamente se realizan de la misma manera que la etapa b) de separación del efluente hidrotratado, con los mismos modos de realización. La o
30 las etapas de separación permite(n) separar al menos una fracción gaseosa, al

menos una fracción líquida que contiene agua y al menos una fracción que contiene los hidrocarburos.

- 5 Luego, la fracción que contiene los hidrocarburos ventajosamente puede experimentar una etapa de fraccionamiento que ventajosamente comprende una separación flash que permite separar los gases del líquido y/o una columna de stripping una destilación atmosférica. Preferiblemente, la etapa del fraccionamiento comprende una destilación atmosférica. El propósito de esta etapa consiste en
- 10 separar los gases del líquido, y especialmente, recuperar los gases ricos en hidrógeno que también pueden contener unos livianos tales y como el corte C1 – C4, un corte de gasolina entre paréntesis (150 °C-), y al menos un corte de destilados medios (150 °C+) que contienen el queroseno y/o el gasóleo.
- 15 La valorización del corte de gasolina (o nafta) no es el objeto de la presente invención, pero este corte ventajosamente puede ser enviado a una unidad de vapor craqueo para la producción de olefinas y de hidrógeno asociado o de reformado con vapor para la producción de hidrógeno, o de reformado catalítico para la producción de gasolina. El hidrógeno así producido puede ser inyectado en la etapa a) de
- 20 hidrotratamiento y/o de hidroisomerización opcional.

El corte de destilados medios que representa las bases combustibles buscadas puede comprender un corte que contiene el gasóleo y el queroseno o los dos cortes se pueden recuperar en forma separada. Estos productos tienen como base fuentes

25 renovables y no contienen compuestos azufrados.

Al menos una parte del o de los cortes de destilados medios se puede reciclar en la etapa de hidrotratamiento como reciclo.

Según una variante, al menos una parte de la fracción 150 °C+ se puede reciclar en la etapa de hidroisomerización. De esta manera, esta fracción se somete nuevamente a la isomerización, lo cual permite mejorar las propiedades en frío.

5

Según otro variante, al menos una parte de la fracción 300 °C+ se puede reciclar en la etapa de hidroisomerización. De esta manera, esta fracción está sometida nuevamente a la isomerización lo que permite valorizar este corte en productos más villanos y mejorar las propiedades en frío.

10

Según otra variante, al menos una parte de la fracción 150 °C+ se puede reciclar en la etapa de hidrotratamiento.

Descripción de las figuras

15

La figura uno representa un esquema general de procedimiento según la intención que contiene n zonas catalíticas.

20

La carga bruta, también llamada la carga fresca F, se inyecta en la línea (1) representada en la figura 1. La carga se distribuye en diferentes flujos F1, F2, ..., Fn que alimentan las diferentes zonas catalíticas sucesivas. El reciclo gaseoso (RG) se mezcla con un gas rico en hidrógeno (2). El flujo (RG) (conducto 13) se subdivide en diferentes flujos RG1, RG2,..., RGn. El flujo (17) de reciclo líquido se subdivide en varios flujos RL1 a RLn. El flujo de carga F1 se mezcla con un flujo de reciclo líquido y gaseoso (RL1 y RG1) vía los conductos (15), (16) y (17) antes de que dicho flujo de carga F1 sea enviado en la primera zona catalítica Z1. De esta manera, igualmente, el flujo de carga (F2) se mezcla con un flujo de reciclo líquido RL2 y eventualmente gaseoso RG2 casos cuando el 100% del caudal másico de hidrógeno utilizado en el proceso de hidrotratamiento no se envía en la primera zona catalítica Z1 y así sucesivamente hasta la n^{ava} zona catalítica.

30

Se sustrae el efluente hidrotratado vía el conducto (11) y se envía a un primer separador (8) que permite separar un flujo gaseoso (20) y un flujo líquido parafínico (19), siendo enviado el flujo gaseoso a un segundo separador (9) con el fin de separar un flujo gaseoso (RG) el cual se recicla vía el conducto (13) y un flujo líquido que se envía hacia una última etapa de separación (12). El separador (12) permite separar el agua (18) y un segundo flujo líquido parafínico (21) y un flujo gaseoso (22) del cual una parte (R) se recicla vía el conducto (16) antes de ser subdividido y enviado en las diferentes zonas catalíticas del reactor. La otra parte del flujo líquido (21) se recolecta y se mezcla en el conducto (10) con el flujo líquido (19) procedente de la separación (8) para ser enviado a la etapa de hidroisomerización (no representada en la figura 1), o reciclado.

La figura 2 representa los flujos que entran y salen del reactor de hidrotratamiento. La carga fresca F se divide en diferentes flujos F1, F2 y F3 y se envía respectivamente a las zonas Z1, Z2 y Z3. El flujo de carga F1 entra en el lecho catalítico Z1 mezclado con un reciclo gaseoso RG1, una adición de hidrógeno y un reciclo líquido RL1. Y así sucesivamente para cada una de las zonas Z2 y Z3.

20 **Ejemplos**

EJEMPLO 1 (NO CONFORME CON LA INVENCIÓN)

El ejemplo 1 es no conforme con la invención en cuanto a que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 35% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el proceso de hidrotratamiento.

La carga que se quiere tratar es un aceite de palma, cuyas principales características se encuentran en la tabla 1a. Esta carga recibió previamente un tratamiento con

ácido fosfórico y un tratamiento con tierras de blanqueo según los protocolos conocidos por el experto en la materia.

Tabla 1a

5 Características de la carga tratada (aceite de palma)

Carga tratada	Aceite de palma
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	915.5
Oxígeno (% en peso)	11.34
Hidrógeno (% en peso)	12.0
Azufre (ppm en peso)	1.7
Nitrógeno (ppm en peso)	1.5
Fósforo (ppm en peso)	< 0.5
Magnesio (ppm en peso)	< 0.5
Sodio (ppm en peso)	< 0.5
Hierro (ppm pds)	< 0.5

Se quiere tratar 100 g/h de esta carga en un reactor de hidrotratamiento constituido de 2 lechos catalíticos.

10 Cada zona catalítica está constituida por un lecho de catalizador. El catalizador utilizado es idéntico en las dos zonas catalíticas de la etapa de hidrotratamiento y comprende el 4% en peso de NiO, el 21% en peso de MoO₃ y el 5% en peso de P₂O₅ soportado en una alúmina gamma.

15 Dicho catalizador presenta una relación atómica Ni/Mo igual a 0.4.

Los catalizadores soportados se preparan mediante impregnación en seco de los precursores óxidos en solución, luego se sulfuran *in-situ* previamente a la prueba, a una temperatura de 350 °C, con una carga de gasóleo de destilación directa con una
20 adición del 2% en peso de azufre ex-dimetil-disulfuro (DMDS). Previa sulfuración *in-*

situ en la unidad bajo presión, la carga procedente de una fuente renovable, constituida por el aceite de palma descrita en la tabla 1a, se envía a cada una de las dos zonas catalíticas.

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

La carga total de aceite de palma ($F = 100 \text{ g/h}$) se divide en dos flujos, un flujo F1 de 40 g/h inyectado en la zona Z1, y un segundo flujo de 60 g/h inyectado en la zona Z2.

- 10 La cantidad de reciclo líquido utilizado se inyecta íntegramente con la carga en la zona Z1, y un segundo flujo de 60 g/h inyectado en la zona Z2.

La cantidad de reciclo líquido utilizado se inyecta íntegramente con la carga en la zona Z1, con un caudal $RL1=90 \text{ g/h}$.

- 15 El gas inyectado en la carga se compone en su totalidad de hidrógeno. Este hidrógeno se inyecta integralmente con los dos flujos de carga que alimentan las zonas Z1 y Z2, con un caudal tal que en la entrada de cada una de las zonas catalíticas, existe un mismo ratio $RG1/F1 = RG2/F2 = 700 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

- 20 De esta manera, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 35% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento.

La presión operativa total es de 50 bar rel (5 Mpa rel).

- 25 La tabla b) indica los caudales de cada uno de los dos flujos de carga, así como las tasas de reciclo líquido y las tasas de dilución para cada una de las 2 zonas catalíticas

Tabla 1b

Condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento

y características del efluente producido

Parámetro	Fórmula de calculo	Valor
Caudal carga zona Z1 (F1) (g/h)		40.0
Caudal carga zona Z2 (F2) (g/h)		60.0
Caudal total carga (F) (g/h)		100.0
Caudal de reciclo líquido (RL1) (g/h)		90
Caudal de reciclo líquido (RL2) (g/h)		0.0
Caudal gas zona Z1 (RG1) (g/h)		2.73
Caudal gas zona Z2 (RG2) (g/h)		4.10
Tasa de reciclo líquido zona Z1 (TR1) (g/g)	RL1/F1	2.25
Tasa de reciclo líquido zona Z2 (TR2) (g/g)	(RL1+RL2)F2	1.5
Tasa de dilución zona Z1 (TD1)	(RL1+RG1)F1	2.32
Tasa de dilución zona Z2 (TD2)	(RL1+RG1+RL2+RG2+F1/F2)	2.28
Temperatura entrada zona Z1 (°C)		230
Temperatura salida zona Z2 (°C)		312
Temperatura promedio (°C)		273
Delta T1 = Tsalida Z1 – Tentrada Z1		83
Delta T2 = Tsalida Z2 – Tentrada Z2		70
Características efluente producido		
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)		81.0
Densidad a los 15°C (kg/m³)		785.5
Oxigeno (% en peso)		< 0.2

5 Durante esta etapa de hidrotratamiento, se obtiene una eliminación completa del oxígeno. So obtiene un producto líquido esencialmente compuesto de hidrocarburos con un rendimiento del 81.0% en peso.

EJEMPLO 2 (CONFORME A LA INVENCIÓN)

10

Se trata la misma carga que en el ejemplo 1 en un reactor de hidrotratamiento constituido de dos zonas catalíticas que contienen cada una el mismo catalizador

que en el ejemplo 1. En el ejemplo 2 conforme, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento.

- 5 Se aplica el mismo protocolo de activación del catalizador mediante sulfuración, y la presión operativa total es de 50 bar rel (5 MPa rel).

La tabla 2 indica los caudales de cada uno de los dos flujos de carga, así como las tasas de reciclo líquido y las tasas de dilución para cada una de las 2 zonas catalíticas.

Se recicla la misma cantidad de producto líquido (R=90 g/h), pero contrariamente al ejemplo 1, este reciclo se envía por parte en la zona catalítica Z1 (RL1=72 g/h) y por parte en la zona catalítica Z2 (RL2=18 g/h). La naturaleza y el caudal gaseoso reciclado en el reactor de hidrotratamiento globalmente es idéntico al del ejemplo 1 (100% de hidrógeno, RG1= 5.46 g/h, correspondiente a un ratio volumen H2/volumen de carga a la entrada del reactor de 700 Nm3/m3. En cambio, este caudal gaseoso se distribuye de manera diferente ya que el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 80% en peso del caudal másico total de hidrógeno.

Tabla 1b

Condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento
y características de efluente producido

Parámetro	Formula de calculo	Valor
Caudal carga zona Z1 (F1) (g/h)		40.0
Caudal carga zona Z2 (F2) (g/h)		60.0
Caudal total carga (F) (g/h)		100.0
Caudal de reciclo líquido (RL1) (g/h)		72

Caudal de reciclo líquido (RL2) (g/h)		18
Caudal gas zona Z1 (RG1) (g/h)		5.46
Caudal gas zona Z2 (RG2) (g/h)		1.36
Tasa de reciclo líquido zona Z1 (TR1) (g/g)	RL1/F1	1.80
Tasa de reciclo líquido zona Z2 (TR2) (g/g)	(RL1+RL2)F2	1.50
Tasa de dilución zona Z1 (TD1)	(RL1+RG1)F1	1.94
Tasa de dilución zona Z2 (TD2)	(RL1+RG1+RL2+RG2+F1/F2)	2.28
Temperatura entrada zona Z1 (°C)		220
Temperatura salida zona Z2 (°C)		313
Temperatura promedio (°C)		269
Delta T1 = Tsalida Z1 – Tentrada Z1		76
Delta T2 = Tsalida Z2 – Tentrada Z2		65

EJEMPLO 3 (CONFORME A LA INVENCIÓN)

- Se trata la misma carga que en el ejemplo 1 en un reactor de hidrotratamiento
- 5 constituido de dos zonas catalíticas que contienen cada una el mismo catalizador que en el ejemplo 1. En el ejemplo 3 conforme, el caudal másico de hidrógeno enviado hacia la primera zona catalítica Z1 representa el 100% en peso del caudal másico total de hidrógeno utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento.
- 10 Se aplica el mismo protocolo de activación del catalizador mediante sulfuración, y la presión operativa total es de 50 bar rel (5 MPa rel).
- La tabla 3 indica el caudal de cada uno de los dos flujos de carga, así como las tasas de reciclo líquido y las tasas de dilución para cada una de las 2 zonas catalíticas.
- 15 Se recicla la misa cantidad de producto líquido (R=90 g/h), pero contrariamente al ejemplo 1, este reciclo se envía por parte en la zona catalítica Z1 (RL1=60 g/h) y por parte en la zona catalítica Z2 (RL2=30 g/h).

La naturaleza y el caudal gaseoso reciclado en el reactor de hidrotratamiento globalmente es idéntico al del ejemplo 1 (100% de hidrógeno, RG1=6.83 g/h, correspondiente a un ratio volumen H2/volumen de carga a la entrada del reactor de 700 Nm3/m3. En cambio, este caudal gaseoso se distribuye de manera diferente ya que se envía en su totalidad a la zona catalítica Z1.

Tabla 3

Condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento

Rendimiento y características del efluente producido

10

Parámetro	Fórmula de calculo	Valor
Caudal carga zona Z1 (F1) (g/h)		40.0
Caudal carga zona Z2 (F2) (g/h)		60.0
Caudal total carga (F) (g/h)		100.0
Caudal de reciclo líquido (RL1) (g/h)		60.0
Caudal de reciclo líquido (RL2) (g/h)		30.0
Caudal gas zona Z1 (R1g) (g/h)		6.83
Caudal gas zona Z2 (R2g) (g/h)		0.00
Tasa de reciclo líquido zona Z1 (TRL1) (g/g)	RL1/F1	1.50
Tasa de reciclo líquido zona Z2 (TRL2) (g/g)	(RL1+RL2)/F2	1.50
Tasa de dilución zona Z1 (TDL1)	(RL1+RG1)/F1	1.67
Tasa de dilución zona Z2 (TDL2)	(RL1+RG1+RL2+RG2+F1)/F2	2.28
Temperatura entrada zona Z1 (°C)		215
Temperatura salida zona Z2 (°C)		313
Temperatura promedio (°C)		266
Delta T1 = Tsalida Z1 – Tentrada Z1		73
Delta T2 = Tsalida Z2 – Tentrada Z2		65
Características efluente producido		
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)		83.0
Densidad a los 15°C (kg/m3)		786.3
Oxigeno (% en peso)		< 0.2

Los ejemplos 1 a 3 demuestran que la implementación de la presente invención permite manejar una tasa baja de reciclo en todas las zonas catalíticas gracias a la aplicación de un fuerte caudal de hidrógeno en la entrada del primer lecho, contrariamente al ejemplo 1 no conforme en el cual el hidrógeno se distribuye de
5 manera uniforme en los lechos catalíticos y donde no se controla la reacción exotérmica, siendo demasiado elevados los deltas de temperatura entre la salida y la entrada de los lechos catalíticos.

Por otra parte, el buen manejo de la reacción exotérmica en los ejemplos 2 y 3
10 conformes a la invención hace que se opera a una temperatura media de lecho reducida con respecto al ejemplo 1 no conforme, lo cual permite una desactivación más baja del catalizador y por consiguiente una duración de vida más larga del catalizador.