

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 557**

51 Int. Cl.:

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2007 PCT/FR2007/001976**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2008 WO08081100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2007 E 07870370 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024 EP 2106431**

54 Título: **Procedimiento para convertir cargas procedentes de fuentes renovables para producir bases de combustible de gasóleo con bajo contenido en azufre y cetano mejorado**

30 Prioridad:
21.12.2006 FR 0611400

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2025

73 Titular/es:
**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.00%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**CHAPUS, THIERRY y
MARCHAND, KARIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 997 557 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para convertir cargas procedentes de fuentes renovables para producir bases de combustible de gasóleo con bajo contenido en azufre y cetano mejorado

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables, integrado con los procedimientos de refinado existentes. Se trata de un procedimiento que permite convertir al menos en parte una carga de hidrocarburos, por ejemplo un destilado al vacío obtenido por destilación directa de un petróleo crudo, así como una carga procedente de una fuente renovable, de manera a producir, por una parte, un base de gasóleo de buena calidad, es decir que cumple con las especificaciones de 2005 en azufre (menos de 50 ppm) y un índice de cetano mejorado, y por otro lado un producto más pesado que puede usarse ventajosamente como relleno para el craqueo catalítico (tal como el craqueo catalítico en lecho fluidizado).

15 Estado de la técnica anterior

La solicitud de patente EP 1.693.432 A1 (Petrobras) describe un procedimiento que permite la hidroconversión de una mezcla de aceites vegetales (de 1 % a 75 % en vol.) e hidrocarburos (de 99 % a 25 % en vol.) en un único reactor de hidrot ratamiento, bajo una presión de 4 MPa a 10 MPa, con un lecho catalítico tipo NiMo o CoMo operado a una temperatura comprendida entre 320 °C y 400 °C. El interés de este enfoque es la ganancia en términos de índice de cetano y de reducción de densidad que proporciona la mezcla con aceite vegetal con respecto a las propiedades obtenidas mediante el tratamiento directo de la base de petróleo. Además, la mezcla de cargas hidrocarbonadas con aceites vegetales permite mejorar las propiedades en frío de los efluentes obtenidos con respecto a los que se obtendrían mediante tratamiento de aceites vegetales únicamente.

25 Las especificaciones actuales para el contenido de azufre en los gasóleos son actualmente de 50 ppm de azufre en muchos países, con una tendencia a limitar este contenido a 10 ppm de azufre máximo.

Por lo tanto, el solicitante buscaba un procedimiento que permitiera alcanzar este objetivo.

30 Sumario de la invención

Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento:

- 35 - de una carga de petróleo de la cual al menos 80 % en peso tiene un punto de ebullición por encima de 340 °C y que contiene al menos 0,05 % en peso de azufre; y
- de una carga procedente de fuente renovable, que contiene aceites vegetales crudos o refinados y/o grasas animales. Estas cargas contienen típicamente estructuras de triglicéridos y/o ácidos grasos, correspondiendo la estructura química de estos últimos a la de los hidrocarburos presentes en los gasóleos.

40 El procedimiento de tratamiento según la invención, de cargas de petróleo de las cuales al menos 80 % en peso tiene un punto de ebullición por encima de 340 °C, y que contienen al menos 0,05 % en peso de azufre, eligiéndose dichas cargas de petróleo del grupo formado por destilados al vacío de destilación directa, destilados al vacío de procedimientos de conversión, aceites desasfaltados, residuos procedentes de procedimientos de conversión de cargas pesadas, tomados solos o en mezcla, para producir al menos un corte de gasóleo con un contenido en azufre de como máximo 10 ppm en peso y de manera preferida de como máximo 10 ppm en peso, comprende las siguientes etapas:

50 a) hidrocraqueo suave en lecho fijo de al menos un catalizador que comprende de 0,5 a 10 % en peso de óxido de níquel y de 1 a 30 % en peso de óxido de molibdeno, sobre un soporte mineral amorfo, a una temperatura comprendida entre 350 y 450 °C, una presión comprendida entre 2,5 MPa y 7 MPa, una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,2 h⁻¹ y 5 h⁻¹, y en presencia de 200 a 1500 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga, estando la conversión neta en productos con un punto de ebullición inferior a 360 °C comprendida entre 15 y 45 % en peso,

55 b) separación a partir del efluente procedente de la etapa a) de un gas que contiene hidrógeno, del sulfuro de hidrógeno formado en la etapa a), de al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo y una fracción más pesada que el gasóleo,

60 c) hidrot ratamiento, por contacto con al menos un catalizador, de al menos parte de dicho corte de destilado obtenido en la etapa b) que incluye la fracción de gasóleo, en mezcla con una carga procedente de una fuente renovable cruda o refinada, conteniendo dicha carga procedente de una fuente renovable aceites y/o grasas de origen vegetal y/o animal y/o de pescado, y de productos derivados de estas fuentes, estando dichos aceites y/o grasas crudos o habiendo sufrido previamente un tratamiento de refinado, así como las mezclas de cargas de tales orígenes, estando dichas cargas constituidas por estructuras químicas de tipo triglicéridos y/o ácidos grasos, siendo las proporciones de la mezcla formada por la carga procedente de una fuente renovable y del corte de

destilado que incluye una fracción de gasóleo de 1 a 75 % en volumen de carga procedente de una fuente renovable, y 99 % a 25 % en volumen del corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo, realizándose dicha etapa c) a una temperatura comprendida entre 180 y 310 °C, una presión comprendida entre 2 y 10 MPa, una velocidad espacial horario comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹ y en presencia de 200 a 5000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga,

d) separación de hidrógeno, gases y al menos un corte de gasóleo con un contenido de azufre de como máximo 10 ppm en peso.

Una de las ventajas de la invención reside en el hecho de que la etapa a) de hidrocrqueo suave permite operar en la etapa c) de hidrot ratamiento en condiciones de funcionamiento menos severas.

Interés de la invención

Se ha descubierto que es ventajoso tratar a nivel de dicha etapa c/ de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención, en mezcla con el corte de gasóleo de origen fósil procedente de la etapa a) de hidrocrqueo suave, cargas procedentes de fuentes renovables que son los siguientes: aceites vegetales y/o grasas animales, crudos o que han sufrido previamente un tratamiento de refinado más o menos extenso, así como las mezclas de cargas de tales orígenes. Estas cargas están constituidas generalmente por estructuras químicas del tipo triglicéridos y/o ácidos grasos, situándose la estructura química de estos últimos en la gama de puntos de ebullición corte de hidrocarburos presentes en los gasóleos. Generalmente, los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos son bajos en este tipo de cargas, en cualquier caso, inferiores que en las cargas de origen fósil.

Tales estructuras químicas son capaces, en las condiciones de funcionamiento de esta etapa de hidrot ratamiento c) del procedimiento según la invención, y con los catalizadores utilizados, de convertirse completamente en hidrocarburos de tipo parafinas. El tratamiento de este tipo de cargas en mezcla con el gasóleo procedente del hidrocrqueo, presenta las siguientes ventajas:

- reducción, por efecto de dilución, de los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos de la carga global a tratar a nivel de la etapa c/ de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención. Esto permite relajar significativamente las condiciones de funcionamiento necesarias a nivel de este tratamiento, y reducir el consumo de hidrógeno de esta etapa.

- la hidrogenación de estas cargas de origen vegetal y/o animal es generalmente exotérmica. El tratamiento en mezcla con un corte de gasóleo convencional permite por lo tanto "amortiguar" esta exotermia, y proteger así el catalizador para el cual la formación de puntos calientes podría favorecer la formación de coque y, por lo tanto, degradar la estabilidad de los rendimientos y reducir el tiempo de ciclo.

- mejorar la calidad del corte de gasóleo globalmente producido, y en particular el índice de cetano, debido a la formación de hidrocarburos de tipo parafinas lineales, es decir hidrocarburos caracterizados por un excelente cetano, por hidrogenación de estructuras de triglicéridos y/o de ácidos grasos.

Descripción detallada de la invención

Las cargas tratadas durante la etapa a/ son cargas pesadas, es decir que 80 % en peso tiene un punto de ebullición por encima de 340 °C. Su punto de ebullición inicial es generalmente de al menos 340 °C, a menudo de al menos 370 °C o incluso de al menos 400 °C. De manera muy ventajosa, el procedimiento permite tratar cargas que tienen una temperatura de ebullición final de al menos 450 °C y que puede incluso superar los 650 °C.

Su contenido en azufre es de al menos 0,05 % en peso, frecuentemente de al menos 1 % y muy frecuentemente de al menos 2 %, o incluso de al menos 2,5 % en peso. Cargas con 3 % de azufre o más convienen bien en este procedimiento.

Las cargas tratadas en la etapa a/ de la presente invención se eligen entre el grupo formado por destilados a vacío de destilación directa, destilados a vacío procedentes de procedimientos de conversión como por ejemplo los que provienen de coquización, de una hidroconversión en lecho fijo (tales como los procedentes de los procedimientos HYVAHL[®] de tratamiento de los pesados desarrollados por la solicitante) o procedimientos de hidrot ratamiento en lecho burbujeante (tales como los procedentes de los procedimientos H-OIL[®]), o incluso los aceites desasfaltados con disolvente (por ejemplo con propano, butano o pentano) procedentes del desasfaltado a vacío de residuos de destilación directa, o de residuos procedentes de procedimientos de conversión de cargas pesadas tales como por ejemplo HYVAHL[®] y H-OIL[®]. Las cargas también pueden formarse mezclando estas diversas fracciones. También pueden contener cortes de gasóleos y de gasóleos pesados procedentes del craqueo catalítico que generalmente tienen un intervalo de destilación de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 370 °C. También pueden contener extractos aromáticos y parafinas obtenidos en el ámbito de la fabricación de aceites lubricantes. Según la presente invención, las cargas que se tratan son preferentemente destilados a vacío.

Etapa a) - La carga tal como se describe anteriormente se trata en la etapa a) mediante hidrocraqueo suave.

5 El hidrocraqueo suave de la etapa a) se lleva a cabo con al menos un lecho fijo de al menos un catalizador y se produce un efluente hidrocraqueado.

10 Se trabaja bajo una presión absoluta de 2,5 a 7 MPa, a una temperatura comprendida entre 350 y 450 °C. La velocidad espacial horaria (VVH) y la presión parcial del hidrógeno se eligen en función de las características del producto a tratar y de la conversión deseada. El VVH se encuentra en una gama comprendida entre 0,2 h⁻¹ y 5 h⁻¹. La cantidad total de hidrógeno mezclado con la carga y que por lo tanto entra en la zona en la que se realiza la etapa a) está habitualmente comprendida entre 200 y 1500 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida.

15 La conversión neta en productos que tienen un punto de ebullición por debajo de 360 °C es de 15 y 45 % en estas condiciones de funcionamiento.

La presión parcial de H₂S a la salida de la etapa a) está generalmente comprendida entre 0,1 y 0,4 MPa, preferentemente se mantiene entre 0,15 y 0,3 MPa, y muy preferentemente está comprendida entre 0,15 y 0,25 MPa para mejorar la hidrodesulfuración.

20 El catalizador de hidrocraqueo suave utilizado en la etapa a) del procedimiento según la invención puede ser ventajosamente un catalizador de hidroconversión convencional que comprende, sobre un soporte amorfo, y al menos un metal o compuesto metálico que tiene una función hidrodeshidrogenante.

25 Dicho catalizador es un catalizador que comprende níquel en asociación con molibdeno. El catalizador usado en la etapa a) comprende de 0,5 a 10 % en peso de óxido de níquel (NiO) y preferiblemente de 1 a 5 % en peso de óxido de níquel, y de 1 a 30 % en peso de óxido de molibdeno (MoOs), preferiblemente de 5 a 25 % en peso de óxido de molibdeno, sobre un soporte mineral amorfo, expresándose los porcentajes en % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

30 Los metales de los catalizadores utilizados en la etapa a) de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención son ventajosamente metales sulfurados.

35 El contenido total en óxidos metálicos de níquel y de molibdeno en el catalizador está ventajosamente comprendido entre 5 y 40 % en peso, y preferentemente comprendido entre 7 y 30 % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

La relación en peso expresada en óxido metálico entre molibdeno y níquel está ventajosamente comprendida entre 20 y 1, y preferentemente entre 10 y 2.

40 El soporte puede elegirse, por ejemplo, del grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílice-alúminas, la magnesia, las arcillas, y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte puede contener también otros compuestos como, por ejemplo, óxidos seleccionados del grupo formado por el óxido de boro, la circonita, el óxido de titanio, el anhídrido fosfórico. Preferentemente, se utiliza un soporte de alúmina, y más preferentemente, alúmina η, δ o γ.

45 Dicho catalizador de hidrocraqueo suave utilizado en la etapa a) del procedimiento según la invención también puede contener ventajosamente un elemento tal como fósforo y/o boro y/o flúor. Este elemento puede introducirse en la matriz o preferentemente depositarse sobre el soporte. El silicio también puede depositarse sobre el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor. Se prefieren fósforo y/o boro.

50 El contenido en peso de óxido de dicho elemento suele ser ventajosamente inferior a 20 % y de manera preferida inferior a 10 %, y suele ser ventajosamente de al menos 0,001 %.

55 Catalizadores preferidos de hidrocraqueo suave usados en la etapa a) del procedimiento según la invención contienen al menos níquel, al menos molibdeno, silicio depositado sobre un soporte de alúmina y eventualmente fósforo y/o boro también depositados sobre dicho soporte de alúmina.

Otro catalizador preferido de hidrocraqueo suave usado en la etapa a) del procedimiento según la invención comprende al menos un metal níquel y al menos molibdeno y una sílice-alúmina.

60 Otro tipo de catalizador de hidrocraqueo suave utilizado en la etapa a) es un catalizador que contiene al menos una matriz, al menos una zeolita Y, y al menos un metal hidrodeshidrogenante. Las matrices, metales y elementos adicionales descritos anteriormente también pueden entrar en la composición de este catalizador.

65 Las zeolitas Y ventajosas se describen en las solicitudes de patente WO-00/71641, EP-911.077 así como en las patentes US-4.738.940 y US-4.738.941.

Etapa b) separación del efluente hidrocraqueado procedente de etapa a).

5 En la etapa b), dicho efluente hidrocraqueado se somete al menos en parte, y preferiblemente en su totalidad, a una o más separaciones.

El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido y, en particular, recuperar el hidrógeno y la mayor parte del sulfuro de hidrógeno H₂S formado en la etapa a), y obtener un efluente líquido libre de H₂S disuelto.

10 Dicha etapa b) permite por lo tanto, a partir del efluente procedente de la etapa a), la separación del sulfuro de hidrógeno H₂S, de un gas que contiene hidrógeno, de un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo y una fracción líquida más pesada que el gasóleo.

15 Durante la separación del sulfuro de hidrógeno H₂S del líquido, se puede separar una parte de nafta. Esta parte se estabiliza entonces eliminando el sulfuro de hidrógeno H₂S. El efluente líquido desprovisto de H₂S y que contiene opcionalmente nafta estabilizada se destila para obtener al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo, y al menos una fracción líquida más pesada que el gasóleo.

20 El corte destilado es un corte de gasóleo o un corte de gasóleo mezclado con nafta. Alimenta la etapa c).

25 La fracción líquida más pesada que la fracción de gasóleo puede eventualmente enviarse a un procedimiento de craqueo catalítico en el que se trata ventajosamente en condiciones que permitan producir una fracción gaseosa, una fracción de gasolina, una fracción de gasóleo, y una fracción más pesada que la fracción diésel denominada por los expertos en la técnica fracción «slurry».

Esta fracción líquida, que es más pesada que la fracción de gasóleo, también puede utilizarse como combustible industrial con bajo contenido de azufre o como carga de craqueo térmico.

30 Cuando la nafta no se envía en la mezcla con el gasóleo en la etapa c), ésta se destila. La fracción de nafta obtenida se puede separar ventajosamente en gasolina pesada, que será preferentemente una carga para un procedimiento de reformado, y en gasolina ligera que se someterá preferentemente a un procedimiento de isomerización de parafina.

35 Al final de la etapa b), el corte de gasóleo presenta lo más frecuentemente un contenido en azufre comprendido entre 100 y 500 ppm en peso. Por lo tanto, el corte de gasóleo no cumple con las especificaciones requeridas de azufre. Las demás características del gasóleo también se encuentran en un nivel bajo; por ejemplo, el índice de cetano es del orden de 45 y el contenido en aromáticos es superior a 20 % en peso.

40 Durante la destilación, las condiciones se eligen generalmente de manera que el punto de ebullición inicial de la fracción pesada sea de aproximadamente 340 °C a aproximadamente 400 °C, y preferiblemente de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 380 °C, y por ejemplo de aproximadamente 360 °C.

Para la nafta, el punto de ebullición final está comprendido entre aproximadamente 120 °C y 180 °C.

45 Los puntos de corte se dan a título indicativo pero el operador elegirá el punto de corte en función de la calidad y cantidad de los productos deseados, como se practica generalmente.

Etapa c): Hidrotratamiento de al menos parte del corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo procedente de la etapa b) en mezcla con una carga procedente de una fuente renovable.

50 En dicha etapa c) del procedimiento según la invención, al menos una parte, y preferiblemente la totalidad del corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo se somete a un hidrotratamiento a fin de reducir el contenido de azufre por debajo de 10 ppm en peso. Dicho corte puede incluir la nafta en parte o en su totalidad.

55 A dicha fracción de destilado que incluye la fracción de gasóleo se le añade una fracción producida fuera del procedimiento según la invención, y que normalmente no puede incorporarse directamente al pool de gasóleo. Dicho corte producido fuera del procedimiento según la invención es una carga procedente de una fuente renovable.

60 Se trata por lo tanto de cotratarse en la etapa c) del procedimiento según la invención una mezcla formada por una carga procedente de una fuente renovable y un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo. Las proporciones de la mezcla formada por la carga procedente de una fuente renovable y el corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo son de 1 a 75 % en volumen de carga procedente de una fuente renovable para 99 % a 25 % en volumen del corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo.

65 Se entiende por carga de fuente renovable, cargas que contienen aceites y/o grasas de origen vegetal y/o animal y/o de pescado, y productos derivados de estas fuentes, estando dichos aceites y/o grasas crudos o habiéndose sometido

5 previamente a un tratamiento de refinado más o menos extensos, así como mezclas de cargas de tales orígenes. Dichas cargas están constituidas por estructuras químicas del tipo triglicéridos y/o ácidos grasos, situándose la estructura química de estos últimos en la gama de puntos de ebullición de cortes de hidrocarburos presentes en los gasóleos. Generalmente, los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos son bajos en este tipo de cargas, y en cualquier caso inferiores que en las cargas de origen fósil.

10 Ventajosamente, también es posible añadir a dicho corte de destilado que incluye la fracción de gasóleo una fracción de hidrocarburos seleccionada del grupo formado por LCO (Light cycle oil procedente de craqueo catalítico en lecho fluidizado).

15 El hidrotreamiento de la etapa c) del procedimiento según la invención opera bajo una presión absoluta comprendida entre 2 y 10 MPa, preferiblemente comprendida entre 2,5 y 9 MPa, y aún más preferiblemente comprendida entre 2,5 y 7 MPa. La temperatura en esta etapa está comprendida entre 180 y 310 °C, preferiblemente comprendida entre 200 °C y 310 °C. Esta temperatura normalmente se ajusta en función del nivel deseado de hidrosulfuración y/o saturación de los aromáticos y debe ser compatible con la duración del ciclo deseada. La velocidad espacial horaria (VVH) y la presión parcial del hidrógeno se eligen en función de las características del producto a tratar y de la conversión deseada. El VVH está en un intervalo comprendido entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, y preferentemente comprendido entre 0,1 h⁻¹ y 5 h⁻¹, y aún más preferentemente comprendido entre 0,2 h⁻¹ y 2 h⁻¹.

20 La cantidad total de hidrógeno mezclado con la carga está comprendida entre 200 y 5000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida y preferentemente comprendida entre 250 y 2000 Nm³/m³. y aún más preferentemente comprendida entre 300 y 1500 Nm³/m³.

25 También se trabaja ventajosamente con una presión parcial del sulfuro de hidrógeno reducida compatible con la estabilidad de los catalizadores sulfurados. Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, la presión parcial del sulfuro de hidrógeno es preferiblemente inferior a 0,05 MPa, más preferiblemente inferior a 0,03 MPa, e incluso más preferiblemente inferior a 0,01 MPa.

30 Generalmente, el catalizador de hidrotreamiento utilizado en la etapa c) del procedimiento según la invención debe tener un fuerte poder hidrogenante de manera a realizar un refinado profundo de los productos y obtener una reducción significativa del azufre. Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, la zona de hidrotreamiento opera a una temperatura relativamente baja que va en la dirección de una hidrogenación profunda y por lo tanto de una mejora del contenido en aromáticos del producto y de su cetano, y de una limitación de coque. No se sale del alcance de la presente invención usando en la zona de hidrotreamiento simultánea o sucesivamente un único catalizador o varios catalizadores diferentes. Habitualmente, esta etapa se lleva a cabo industrialmente en uno o más reactores con uno o más lechos catalíticos y flujo descendente de líquido.

35 En la etapa c) de hidrotreamiento del procedimiento según la invención se utiliza ventajosamente al menos un lecho fijo de catalizador de hidrotreamiento que comprende una función hidrodeshidrogenante y un soporte amorfo. Se utiliza preferentemente un catalizador cuyo soporte se elige, por ejemplo, del grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílice-alúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Preferiblemente, se utiliza un soporte de alúmina, y preferiblemente de alúmina η, δ o γ. Este soporte puede contener también otros compuestos y por ejemplo óxidos seleccionados del grupo formado por el óxido de boro, la circonita, el óxido de titanio, el anhídrido fosfórico.

40 La función hidrogenante del catalizador de la etapa c) de hidrotreamiento del procedimiento según la invención la proporciona ventajosamente al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo VI B.

45 Dicho catalizador puede comprender ventajosamente al menos un metal del grupo VIII seleccionado entre el cobalto y el níquel, y preferentemente, en asociación con al menos un metal del grupo VI B seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno.

50 Muy preferentemente se utilizará un catalizador a base de níquel y molibdeno. Para los gasóleos difíciles de hidrotreatar y cuando se busca una reducción significativa del contenido de aromáticos, en particular para mejorar el cetano del corte de gasóleo producido, la elección de un catalizador a base de níquel y molibdeno es generalmente más acertada que la de un catalizador a base de cobalto y molibdeno.

55 Un catalizador de hidrotreamiento preferido utilizado en la etapa c) del procedimiento según la invención es ventajosamente un catalizador que comprende un soporte mineral amorfo, un contenido en peso de óxido de níquel comprendido entre 0,5 y 10 % en peso y preferiblemente comprendido entre 1 y 5 % en peso con respecto a la masa total del catalizador, y un contenido en peso de óxido de molibdeno comprendido entre 1 y 30 % en peso, y preferentemente comprendido entre 5 y 25 % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

60 Los metales de los catalizadores utilizados en la etapa c) de hidrotreamiento del procedimiento según la invención son ventajosamente metales sulfurados.

El contenido total en óxidos metálicos de los grupos VI y VIII en dicho catalizador está ventajosamente comprendido entre 5 y 40 % en peso, y preferentemente comprendido entre 7 y 30 % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

5 La relación en peso expresada como óxido metálico entre el metal (o metales) del grupo VI con respecto al metal (o metales) del grupo VIII está ventajosamente comprendida entre 20 y 1, y preferentemente está entre 10 y 2.

10 Dicho catalizador de hidrotratamiento utilizado en la etapa c) del procedimiento según la invención también puede contener ventajosamente un elemento tal como fósforo y/o boro y/o flúor. Este elemento puede introducirse en la matriz o preferentemente depositarse sobre el soporte. El silicio también puede depositarse sobre el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor. Se prefieren fósforo y/o boro.

15 El contenido en peso de óxido de dicho elemento suele ser ventajosamente inferior a 20 % y de manera preferida inferior a 10 %, y suele ser ventajosamente de al menos 0,001 %.

20 Los catalizadores de hidrotratamiento preferidos utilizados en la etapa c) del procedimiento según la invención contienen al menos un metal del grupo VIII, preferentemente elegido entre el níquel y el cobalto, al menos un metal del grupo VIB, preferentemente elegido entre el molibdeno y el tungsteno, silicio depositado sobre un soporte de alúmina y posiblemente fósforo y/o boro también depositados sobre dicho soporte de alúmina.

25 En una realización preferida del procedimiento según la invención, se introduce hidrógeno adicional en la etapa c/ de hidrotratamiento, de manera a maximizar la presión parcial de hidrógeno a nivel de esta etapa, lo que permite mejorar la calidad de los cortes de gasóleo producidos y promover el tratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables minimizando al mismo tiempo las inversiones necesarias.

30 Preferiblemente, la cantidad de hidrógeno adicional introducida en esta etapa c) es mayor que el consumo químico de hidrógeno necesario para obtener los rendimientos establecidos en las condiciones operativas establecidas para esta etapa c).

En una realización preferida del procedimiento según la invención, se introduce en la etapa c) la totalidad del hidrógeno adicional necesario para el procedimiento.

35 Así, en el procedimiento según la invención, el hidrógeno adicional puede introducirse ventajosamente:

- a nivel de la etapa a) únicamente,
- a nivel de la etapa c) únicamente,
- 40 - a nivel de las etapas a y c) de manera a tener en cuenta el consumo químico de hidrógeno en la etapa a) de manera a proporcionar el hidrógeno necesario para la hidrogenación también buscada en la etapa a).

Otra consecuencia es que es posible optimizar la adición de hidrógeno en la etapa c) en función del nivel refractario de la mezcla gasóleos y carga procedente de una fuente renovable a tratar.

45 Esta disposición ventajosa de la invención permite así mejorar sustancialmente los rendimientos del catalizador de hidrotratamiento y en particular de la hidrosulfuración para unas condiciones de temperatura y de presión total dadas y que corresponden a valores industrialmente practicables.

50 En efecto, permite maximizar la presión parcial de hidrógeno, y por lo tanto el rendimiento, en la etapa c) del procedimiento según la invención, manteniendo al mismo tiempo una presión total de las etapas a) y c) (y por lo tanto su coste en inversión) casi idéntica.

55 Así, en el caso de que se utilicen en la etapa a) de hidrocraqueo suave, materias primas muy sulfurosas tales como por ejemplo cargas que tienen al menos 1 % en peso de azufre, preferiblemente al menos 2 % en peso de azufre, produciendo dichas cargas gasóleos de conversión refractarios y azufrados, se ha hecho posible obtener destilados medios de buena calidad, en particular con un bajo contenido de azufre, en condiciones especialmente de presión relativamente baja, y limitar así los costes de las inversiones necesarias.

60 Etapa d): Separación final del efluente hidrotratado procedente de la etapa c).

La etapa d) de separación del procedimiento según la invención se lleva a cabo sobre al menos parte, y preferiblemente sobre la totalidad del efluente hidrotratado procedente de la etapa c) de manera a separar el hidrógeno, los gases tales como por ejemplo el sulfuro de hidrógeno, los gases procedentes del cotratamiento de cargas procedentes de

fuentes renovables tales como, por ejemplo, monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua, y al menos un corte de gasóleo líquido con un contenido de azufre inferior a 10 ppm en peso.

Se separa el hidrógeno del efluente.

5 También se separa el sulfuro de hidrógeno del efluente líquido y se obtiene así un gasóleo con menos de 10 ppm en peso de azufre.

Generalmente se obtiene también una fracción de nafta.

10 Productos obtenidos

El gasóleo obtenido tiene un contenido en azufre inferior a 10 ppm.

15 Por otro lado, el índice de cetano se ha mejorado de 1 a 20 puntos, generalmente de 1 a 18, o también de 1 a 15 puntos, y más preferentemente de 1 a 12 puntos con respecto al gasóleo que entra en hidrotreamiento.

Su cantidad total en aromáticos también se ha reducido en al menos 10 %, la reducción puede incluso llegar hasta 90 %.

20 La cantidad de poliaromáticos en el gasóleo final es de como máximo 11 % en peso.

Instalación

25 La invención utiliza una instalación para el tratamiento de cargas de petróleo de las cuales al menos 80 % en peso tiene un punto de ebullición por encima de 340 °C y que contienen al menos 0,05 % de azufre que comprende:

30 a) una zona (I) de hidrocrackeo suave que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrocrackeo, que comprende 0,5 a 10 % en peso de óxido de níquel y 1 a 30 % en peso de óxido de molibdeno, sobre un soporte mineral amorfo, y provisto de una tubería (1) para la introducción de la carga a tratar, una tubería (2) para la salida del efluente del hidrocrackeo, y una tubería (29) para la introducción de hidrógeno,

35 b) una zona (II) de separación que incluye al menos un separador (3) (6) para separar el gas rico en hidrógeno a través de la tubería (4), para separar el sulfuro de hidrógeno en la tubería (7) y obtener en la tubería (8) una fracción líquida, y que también incluye una columna de destilación (9) para separar al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo en la tubería (11) y una fracción pesada en la tubería (10),

40 c) una zona de hidrotreamiento (III) que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrotreamiento para tratar la fracción de gasóleo obtenida al final de la etapa b). La operación según la invención consiste en tratar esta carga en mezcla con una carga externa procedente de una fuente renovable. Esta zona está provista de una tubería para la introducción de hidrógeno, una tubería (19) para la introducción del corte de la fuente renovable, preferentemente, dicha tubería (19) desemboca en la tubería de llegada del corte de gasóleo (11) y una tubería (12) para la salida del efluente hidrotreadado,

45 d) una zona (IV) de separación que incluye al menos un separador (13) (16) para separar el hidrógeno a través de la tubería (14), para separar en la tubería (17) el sulfuro de hidrógeno y los gases eventualmente producidos por el hidrotreamiento de la carga exterior procedente de una fuente renovable y por la tubería (18) un gasóleo que tiene un contenido de azufre inferior a 10 ppm.

50 Se entenderá mejor a partir de la figura 1, que ilustra una realización preferida de la invención.

La carga a tratar (tal como se define anteriormente) entra a través de una tubería (1) en una zona (I) de hidrocrackeo suave que contiene al menos un lecho fijo de un catalizador de hidrocrackeo, que comprende de 0,5 a 10 % en peso de óxido de níquel, y de 1 a 30 % en peso de óxido de molibdeno, sobre un soporte mineral amorfo. El efluente de hidrocrackeo obtenido en la tubería (2) se envía a la zona (II) de separación.

El efluente hidrocrackeado pasa primero a través de un separador (3) que separa por una parte un gas que contiene hidrógeno (fase gaseosa) en la tubería (4) y por otra parte un efluente líquido en la tubería (5). Se puede utilizar un separador caliente seguido de un separador frío (preferido) o únicamente un separador frío.

60 El efluente líquido se envía a un separador (6), que es preferentemente un separador de vapor, para separar el sulfuro de hidrógeno del efluente hidrocarbonado. Al mismo tiempo, se puede separar al menos una parte de la fracción de nafta con sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno con dicha nafta sale por la tubería (7) mientras que el efluente hidrocarbonado se obtiene por la tubería (8).

65

El efluente hidrocarbonado pasa entonces por una columna de destilación (9) y se separa al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo y que se encuentra en la tubería (11), también se separa una fracción más pesada que el gasóleo y que se encuentra en la tubería (10).

5 En general, la nafta separada a nivel del separador (6) está estabilizada (se elimina el H₂S). En una disposición ventajosa, la nafta estabilizada se inyecta en el efluente que entra en la columna (9).

A nivel de la columna (9), la nafta se puede separar en una tubería adicional no mostrada en la figura 1.

10 Según la figura 1, la columna (9) separa una fracción de gasóleo mezclada con nafta, en la tubería (11). La fracción de la tubería (10) se envía ventajosamente a la zona (V) de craqueo catalítico no mostrada en la figura 1.

Por otro lado, se produce una carga de muy buena calidad para el craqueo catalítico (bajo contenido de azufre y nitrógeno, enriquecimiento moderado de hidrógeno).

15 La nafta obtenida por separado, añadida eventualmente con nafta separada en la zona (IV), se separa ventajosamente en gasolinas pesadas y ligeras, enviándose las gasolinas pesadas a una zona de reformado y las gasolinas ligeras a una zona en la que se produce la isomerización de parafinas.

20 En la figura 1 se muestra esquemáticamente en líneas de puntos la zona (II) de separación formada por los separadores (3) (6) y la columna (9).

25 El corte de destilado que incluye la fracción de gasóleo obtenido a la salida de la zona II de separación se envía entonces por la tubería (11), al que se añade un corte externo procedente de una fuente renovable en una zona (III) de hidrotreamiento dotada de al menos un lecho fijo de un catalizador de hidrotreamiento, a través de una tubería (19) que desemboca en la tubería (11).

30 El efluente hidrotreamado obtenido sale a través de la tubería (12) para ser enviado a la zona (IV) de separación que se muestra esquemáticamente con líneas de puntos en la figura 1.

35 Comprende aquí un separador (13), preferiblemente un separador en frío, en el que se separan una fase gaseosa que sale por la tubería (14) y una fase líquida que sale por la tubería (15).

La fase líquida se envía a un separador (16), preferiblemente un separador de vapores, para eliminar el sulfuro de hidrógeno que sale en la tubería (17), más frecuentemente mezclado con la nafta. Se extrae una fracción de gasóleo por la tubería (18), fracción que es conforme con las especificaciones de azufre, es decir que tiene menos de 10 ppm. La mezcla de H₂S - nafta se trata entonces eventualmente para recuperar la fracción de nafta purificada.

40 En la realización preferida de la figura 1, la totalidad del hidrógeno de adición se introduce a través de la tubería (30) a nivel de la zona (II). En esta realización, no hay ninguna tubería que lleve el hidrógeno de adición al nivel de la zona (I).

En otra realización, se puede prever una tubería que lleve hidrógeno de adición a nivel de la zona (I).

45 Una realización ventajosa comprende, para el hidrógeno de adición, una tubería a nivel de la zona (I) y una tubería a nivel de la zona (II).

Tratamiento y reciclaje del hidrógeno

50 El gas que contiene el hidrógeno que se separó en la etapa b) se trata, si es necesario, al menos parcialmente para reducir su contenido en H₂S (preferiblemente mediante lavado con al menos una amina) antes de reciclarlo en la etapa a) y eventualmente en la etapa c).

55 El gas de reciclaje contiene preferentemente una cantidad de H₂S superior a 0 % y hasta 1 % en moles. Ventajosamente, esta cantidad es de al menos 15 ppm, preferentemente de al menos 0,1 % o incluso de al menos 0,2 % en moles.

60 La presencia de H₂S es útil para mantener los catalizadores en el estado sulfurado en las etapas a) y c) pero un exceso de H₂S podría reducir la hidrosulfuración.

El hidrógeno procedente de la etapa d) eventualmente purificado se añade al hidrógeno separado en la etapa b). La mezcla se vuelve a comprimir y después se recicla a la etapa a) y eventualmente a la etapa c).

65 En efecto, en el caso en el que se introduce hidrógeno de adición en la etapa c), puede no ser necesario reciclarlo a la etapa c), particularmente cuando todo el hidrógeno de adición se introduce en la etapa c).

El hidrógeno reciclado se puede introducir ventajosamente con la carga que entra en la etapa a) y/o en forma de hidrógeno de templado entre los lechos de catalizadores.

5 **Ejemplo**

Este ejemplo ilustra la invención sin limitarla.

10 Este ejemplo se obtuvo en una unidad piloto que se diferencia de una unidad industrial en que los fluidos están en modo up-flow o de corriente ascendente en la unidad piloto. Se ha demostrado por otra parte que este modo de funcionamiento en una unidad piloto da resultados equivalentes a los de una unidad industrial que funciona en modo tickle bed o lecho de goteo.

15 **Ejemplo 1:**

etapa a):

20 La carga sometida a hidrocrqueo suave es un destilado a vacío que contiene 3 % en peso de azufre. La conversión del intervalo de destilación en la zona de hidrocrqueo es de 35 % de la fracción de 360 °C+. La pureza del hidrógeno del gas reciclado es de 78,8 % en moles. La presión parcial del hidrógeno es entonces de 5,6 MPa a la salida de la sección de hidrocrqueo. La presión total es de 4 MPa, la temperatura es de 380 °C, el VVH es de 1 h-1, y la cantidad de hidrógeno/m³ de carga es de 320 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga.

25 La carga se pone en contacto con un catalizador de hidrocrqueo suave en un lecho fijo. Este catalizador contiene un soporte de alúmina, un contenido en óxido de níquel de 4,3 % en peso, el contenido en MoO₃ es de 21 % en peso y el contenido en P₂O₅ es de 5 % en peso.

etapa b):

30 Después de la separación, se obtiene un corte de gasóleo que contiene 250 ppm en peso de azufre.

El procedimiento se opera según el diagrama de la figura 1 excepto que el H₂ adicional se dedica a cada unidad de hidrocrqueo e hidrotratamiento. El reciclado del gas rico en hidrógeno es común a ambas unidades con un lavado con aminas del gas separado en la etapa b).

35 etapa c):

40 El corte de gasóleo obtenido en la etapa b) se mezcla con un aceite vegetal de colza previamente refinado. La mezcla así obtenida está compuesta por 70 % en peso de gasóleo parcialmente desulfurado procedente de la etapa a), y 30 % en peso de aceite vegetal de colza previamente refinado. Esta mezcla se hidrotrata por contacto con el mismo catalizador de hidrotratamiento utilizado durante la etapa a), a saber un catalizador de tipo NiMoP sobre alúmina, en forma de sulfuro.

45 Las condiciones de funcionamiento utilizadas para obtener un corte de gasóleo que tiene menos de 50 ppm de azufre son:

Presión total: 4 MPa

50 Velocidad espacial (VVH) = 1 h-1

Temperatura de reacción = 310 °C

Cantidad de hidrógeno: 320 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga.

55 Después de la separación del efluente obtenido a la salida de la etapa c) de hidrotratamiento del procedimiento según la invención, las características del gasóleo obtenido son las siguientes:

Azufre: 7 ppm en pesos

60 Índice de cetano: 72

Densidad 837 kg/m³

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de cargas de petróleo de las cuales al menos 80 % en peso tiene un punto de ebullición por encima de 340 °C, y que contienen al menos 0,05 % en peso de azufre, eligiéndose dichas cargas de petróleo del grupo formado por destilados al vacío de destilación directa, destilados al vacío de procedimientos de conversión, aceites desasfaltados, residuos procedentes de procedimientos de conversión de cargas pesadas, tomados solos o en mezcla, para producir al menos un corte de gasóleo con un contenido en azufre de como máximo 10 ppm en peso, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) hidrocrqueo suave en lecho fijo de al menos un catalizador que comprende de 0,5 a 10 % en peso de óxido de níquel y de 1 a 30 % en peso de óxido de molibdeno, sobre un soporte mineral amorfo, a una temperatura comprendida entre 350 y 450 °C, una presión comprendida entre 2,5 MPa y 7 MPa, una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,2 h⁻¹ y 5 h⁻¹, y en presencia de 200 a 1500 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga, de manera que la conversión neta en productos con un punto de ebullición inferior a 360 °C comprendida entre 15 y 45 % en peso,
- 10 b) separación a partir del efluente procedente de la etapa a) de un gas que contiene hidrógeno, del sulfuro de hidrógeno formado en la etapa a), de al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo y una fracción más pesada que el gasóleo,
- 15 c) hidrotratamiento, por contacto con al menos un catalizador, de al menos parte de dicho corte de destilado obtenido en la etapa b) que incluye la fracción de gasóleo, en mezcla con una carga procedente de una fuente renovable cruda o refinada, conteniendo dicha carga procedente de una fuente renovable aceites y/o grasas de origen vegetal y/o animal y/o de pescado, y de productos derivados de estas fuentes, estando dichos aceites y/o grasas crudos o habiendo sufrido previamente un tratamiento de refinado, así como las mezclas de cargas de tales orígenes, estando dichas cargas constituidas por estructuras químicas de tipo triglicéridos y/o ácidos grasos, siendo las proporciones de la mezcla formada por la carga procedente de una fuente renovable y del corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo de 1 a 75 % en volumen de carga procedente de una fuente renovable, y 99 % a 25 % en volumen del corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo, realizándose dicha etapa c) a una temperatura comprendida entre 180 y 310 °C, una presión comprendida entre 2 y 10 MPa, una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹ y en presencia de 200 a 5000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga,
- 20 d) separación de hidrógeno, gases y al menos un corte de gasóleo con un contenido de azufre de como máximo 10 ppm en peso.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las cargas utilizadas en la etapa a/ también contienen cortes de gasóleos y de gasóleos pesados procedentes del craqueo catalítico.
- 30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la presión parcial de H₂S a la salida de la etapa a) está comprendida generalmente entre 0,1 y 0,4 MPa.
- 35 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el soporte se elige entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.
- 40 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador comprende fósforo y/o boro y/o flúor.
- 45 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el contenido en peso de óxido de fósforo y/o de boro y/o de flúor es inferior a 20 % y es de al menos 0,001 %.
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) de hidrotratamiento funciona a una temperatura comprendida entre 200 y 310 °C, bajo una presión comprendida entre 3 y 7 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,2 h⁻¹ y 2 h⁻¹ y en presencia de 300 a 1500 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga.
- 55 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador utilizado en la etapa c) de hidrotratamiento comprende de 0,5 a 10 % en peso de óxido de níquel y de 1 a 30 % en peso de óxido de molibdeno, sobre un soporte mineral.
- 60 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el soporte se elige entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.
- 65 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, en el que el catalizador contiene fósforo y/o boro y/o flúor.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el contenido en peso de óxido de fósforo y/o de boro y/o de flúor es inferior a 20 % y es de al menos 0,001 %.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que, en la etapa c), la presión parcial del sulfuro de hidrógeno es inferior a 0,05 MPa, más preferentemente inferior a 0,03 MPa, e incluso más preferentemente inferior a 0,01 MPa.

Figura 1

