

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 174**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2021 PCT/EP2021/076885**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022 WO22069601**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2021 E 21787327 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023 EP 4192925**

54 Título: **Método para producir combustible renovable**

30 Prioridad:

30.09.2020 FI 20205953

30.09.2020 FI 20205954

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2024

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.0%)

Keilaranta 21

02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

SUNTIO, VILLE;

VISURI, OLLI y

LINDQVIST, PETRI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 972 174 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

Método para producir combustible renovable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a procesos para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburos oxigenados que tiene impurezas de nitrógeno y, en particular, a una utilización eficiente de hidrógeno en tales procesos.

10

Antecedentes de la técnica

La conversión de aceites fósiles (tal como petróleo crudo) y aceites renovables (tales como aceites vegetales o grasas animales) en productos valiosos, tales como los combustibles para el transporte (por ejemplo, gasolina, combustible de aviación y diésel) implican procesos de hidrot ratamiento, que consumen hidrógeno.

15

La refinación de petróleo crudo pesado y aceites vegetales y grasas animales de baja calidad, tal como grasa de animales de desecho, aumenta la demanda de hidrógeno en los procesos de hidrot ratamiento. Por lo tanto, generar, recuperar y adquirir hidrógeno para el hidrot ratamiento del petróleo tiene un impacto significativo en los costes operativos de la refinería.

20

El hidrot ratamiento de aceites fósiles y renovables se realiza con un exceso de hidrógeno respecto al consumo teórico. El hidrógeno restante después de la etapa de hidrot ratamiento puede purificarse y reciclarse junto con hidrógeno fresco adicional para compensar el hidrógeno consumido en la etapa de hidrot ratamiento, el llamado hidrógeno de reposición.

25

Durante el hidrot ratamiento se producen una serie de reacciones en diversos grados dependiendo de la composición de la materia prima. Las reacciones de hidrot ratamiento incluyen la hidrogenación de dobles enlaces, hidrodeseoxigenación (HDO), hidrodeseulfuración (HDS), hidrodese nitrificación (HDN), hidrodese aromatzación (HDAr), hidro craqueo (HC) e hidroisomerización.

30

La hidroisomerización se realiza normalmente sobre un catalizador bifuncional que tiene tanto función de deshidrogenación metálica como función ácida, por ejemplo catalizadores de platino o paladio junto con tamices moleculares tales como SAPO-11. La selectividad de isomerización del catalizador es importante, es decir, normalmente se suprime el hidro craqueo que también se produce hasta cierto punto durante la hidroisomerización, si durante el hidrot ratamiento no se desea reducir el peso molecular promedio del alimento. Esto implica un equilibrio entre la función de deshidrogenación del metal y las funciones ácidas, que es sensible a los elementos que pueden alterar este equilibrio. Se especula que las aminas neutralizan los sitios ácidos fuertes, lo que lleva a una baja acidez y actividad del catalizador. Se sabe que el azufre envenena la función de deshidrogenación de metales de los catalizadores de metales nobles.

35

Una de las impurezas comunes del alimento incluye nitrógeno, que son componentes bien conocidos del petróleo de origen fósil y renovable, así como grasas de desecho animal. En el petróleo crudo se han notificado contenidos promedio de impurezas de nitrógeno de 940 w-ppm y contenidos tan altos como de 7500 w-ppm (Manrique *et al.* (1997) *Basic Nitrogen Compounds in Crude Oils: Effect on Mineral Dissolution During Acid Stimulation Processes*, SPE-37224-MS; <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-37224-MS>). Tampoco es raro que la grasa de desecho animal pueda contener 1000 ppm de nitrógeno o incluso más. La forma típica de manipular impurezas indeseables en las materias primas, tales como impurezas de nitrógeno, es purificar la materia prima antes del hidrot ratamiento. Es típico eliminar los compuestos nitrogenados solubles en agua mediante desgomado. No obstante, en la grasa animal, la mayor parte de los compuestos de nitrógeno son solubles en aceite y mucho más difíciles de eliminar que los compuestos de nitrógeno solubles en agua.

45

El documento US 2011/0094149 A1 (a IFP Energies Nouvelles) describe métodos de hidrot ratamiento de alimentos procedentes de fuentes renovables en dos zonas catalíticas utilizando un catalizador de molibdeno, donde los efluentes gaseosos y líquidos de los lechos tienen una temperatura más alta en la salida que en la entrada, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrot ratamiento, se utiliza directamente como reciclado para calentar la alimentación fresca a las zonas catalíticas. El documento US 2011/0094149 A1 ilustra la invención utilizando aceite de palma y aceite de soja de buena calidad que tiene una pequeña impureza de nitrógeno de 15 y 23 ppm, respectivamente, y menciona que los piensos procedentes de fuentes renovables generalmente contienen diversas impurezas, tal como una impureza de nitrógeno de generalmente 1-100 ppm, e incluso hasta 1 % en peso.

50

El documento US 2011/0094149 A1 reduce la cantidad de nitrógeno en los ejemplos a aproximadamente el 2 % de la cantidad original y no hidrot rata ninguna alimentación impura que tenga un contenido de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm. El ejemplo comparativo 1 hidrot rata e isomeriza grasa animal que tiene un contenido de nitrógeno de aproximadamente 1 % en peso en las condiciones de proceso descritas en el documento US 2011/0094149 A1, demostrando que es posible hidrot ratar alimentos impuros que tienen un contenido de nitrógeno

55

60

65

fuera del intervalo general de 1-100 ppm. No obstante, el contenido de nitrógeno después de las etapas de hidrodeseoxigenación es de aproximadamente 2-5 ppm y después de la isomerización, el rendimiento del recorte de combustible de aviación fue solo del 5 % con un punto de fluidez elevado de -10 °C en comparación con los requisitos de los combustibles de aviación.

5 Por consiguiente, existe la necesidad de procesos de hidrotreamiento adicionales que puedan hidrotreatar eficazmente hidrocarburos oxigenados que tengan una impureza de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm y garantizar una baja cantidad de nitrógeno en el producto hidrotreatado. Además, existe la necesidad de procesos que puedan producir un corte de combustible de aviación de alta calidad que tenga buenas propiedades de flujo en frío a partir de hidrocarburos oxigenados que tengan una impureza de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm.

10 Existe la posibilidad de purificar aún más la alimentación antes de la hidrogenación para eliminar la mayor cantidad de nitrógeno posible. No obstante, mientras que los métodos de purificación para eliminar el nitrógeno soluble en agua se implementan fácilmente, gran parte del contenido de nitrógeno en la grasa animal es soluble en aceite y mucho más difícil de eliminar.

15 Además, es necesario un uso más eficiente del hidrógeno, que se añade en exceso y normalmente se recicla.

20 El documento US 2012/184789 A1 (Ackerson) describe un proceso para hidrotreamiento de materias primas no petroleras.

El documento EP 3 702 432 A1 (UOP LLC) describe un proceso para producir un combustible diésel a partir de una alimentación biorrenovable.

25 **Sumario de la invención**

La presente invención se realizó en vista de la técnica anterior descrita anteriormente y el objeto de la presente invención es proporcionar un proceso que pueda mejorar la calidad de un producto hidrotreatado obtenido a partir de una alimentación de hidrocarburos oxigenados que contiene impurezas de nitrógeno, y al mismo tiempo hacer un uso más eficiente del hidrógeno. En particular, la calidad mejorada incluye al menos una baja cantidad de impurezas de nitrógeno en el producto, así como propiedades mejoradas de flujo en frío del producto isomerizado.

30 Para resolver el problema, la presente invención proporciona un proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburo oxigenado que tiene una impureza de nitrógeno de 10 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, donde el proceso comprende un reactor (101) que comprende una primera zona catalítica/zona de pulido (102) dispuesta aguas arriba de una segunda zona catalítica/zona de hidrotreamiento (105). La materia prima de hidrocarburo oxigenado se alimenta a la zona de hidrotreamiento y se purifica el efluente de la primera zona de hidrotreamiento y donde se alimenta el efluente purificado de la primera zona de hidrotreamiento (108) es hidrotreatado a mayor temperatura en la zona de pulido (102) y donde la alimentación a la zona de pulido (102) no se mezcla con una materia prima de hidrocarburo oxigenado, es decir, no se mezcla con alimentación fresca.

Específicamente, la invención se refiere a un proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburo oxigenado que tiene una impureza de nitrógeno de 10 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, que comprende:

- 45 - un reactor de hidrotreamiento (101) que comprende una primera zona catalítica (102) dispuesta encima de una segunda zona catalítica (105), en donde una corriente de entrada de hidrotreamiento que comprende la materia prima de hidrocarburo oxigenado (104), un gas rico en hidrógeno (120) y opcionalmente un agente diluyente de reciclaje de producto (108, 126), se introduce en la segunda zona catalítica (105) en una entrada entre la primera (102) y la segunda zona catalítica (105), donde se mezcla con parte de un primer efluente hidrotreatado procedente de la primera zona catalítica, donde la segunda zona catalítica funciona a una temperatura y una presión que causan al menos hidrodeseoxigenación e hidrodese-nitrificación hasta un punto en el que un segundo efluente hidrotreatado (106) de la segunda zona catalítica (105) del reactor de hidrotreamiento contiene principalmente hidrocarburos, y en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos;
- 50 - el segundo efluente hidrotreatado procedente de la segunda zona catalítica del reactor de hidrotreamiento se somete a una etapa de separación (107) donde al menos parte del segundo efluente hidrotreatado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un líquido hidrotreatado (108), donde el líquido hidrotreatado contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos y > 1 ppm en peso de nitrógeno;
- 55 - al menos parte del líquido hidrotreatado (108) y un gas rico en hidrógeno (120) se introduce en el reactor de hidrotreamiento (101) a la primera zona catalítica (102), a una temperatura de entrada que es superior a la temperatura de entrada en la segunda zona de catalizador del reactor de hidrotreamiento y a una presión que provoca hidrodeseoxigenación e hidrodese-nitrificación;
- 60 - una corriente secundaria producto (112) que contiene parte del primer efluente hidrotreatado de la primera zona catalítica (102) se saca entre la primera y la segunda zona catalítica, conteniendo la corriente secundaria producto (112) un componente líquido y un componente gaseoso y donde el componente líquido de la corriente secundaria contiene ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y ≤ 1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tales como nitrógeno $\leq 0,3$ ppm en peso (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental;

en donde parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica (102) calienta la corriente de entrada de hidrotratamiento, y en donde la temperatura y presión de entrada de la segunda zona catalítica (105) es de 200-400 °C y 1-15 MPa (10-150 bar) y en donde la temperatura y presión de entrada de la primera zona de catalizador (102) es de 250-450 °C y 1-15 MPa (10-150 bar).

5 Esto es, los inventores de la presente invención en un primer aspecto de la invención encontraron que los hidrocarburos oxigenados que contienen una cantidad de impureza de nitrógeno pueden hidrotratarse eficazmente en dos zonas catalíticas dentro de un reactor, cuando se eliminan el amoníaco y otras aminas de bajo punto de ebullición del efluente de la segunda zona catalítica (105) (zona de hidrotratamiento) por separación en una fase gaseosa y otra líquida, seguido de hidrotratamiento de la fase líquida del mismo en una primera zona catalítica (102) (zona de pulido), en donde esta fase líquida no se combina con otras alimentaciones de hidrocarburos oxigenados, ni se combina con otras alimentaciones que tienen un contenido de nitrógeno superior al del primer líquido hidrotratado. Al menos parte del primer efluente hidrotratado se extrae como una corriente secundaria y se separa en una corriente gaseosa y una segunda corriente líquida hidrotratada, cuya separación puede ser una etapa de extracción o ir seguida de una etapa de extracción (114), donde la primera corriente de líquido hidrotratado se puede extraer con un gas de extracción, tal como hidrógeno para reducir el contenido de nitrógeno de la corriente secundaria extraída (115) a 0,3 ppm en peso o menos.

20 Específicamente, los inventores han descubierto que el amoníaco presente en el gas efluente rico en hidrógeno, que se ha formado a partir de las impurezas de nitrógeno de la alimentación durante el hidrotratamiento, se puede reincorporar al producto durante condiciones de hidroxigenación/hidroxigenación más profundas, si se usa gas rico en hidrógeno que contiene dichas impurezas de amoníaco en una etapa de pulido sin eliminación previa de la impureza de amoníaco.

25 Al utilizar una zona de pulido (primera zona catalítica) aguas arriba de una zona de hidrotratamiento (segunda zona catalítica), se puede utilizar mejor el hidrógeno fresco en comparación con un reactor con una zona de pulido aguas abajo de una zona de hidrotratamiento. Esto se debe a que la alimentación a la primera zona catalítica (102) (zona de pulido) ya contiene menores cantidades de nitrógeno en comparación con la alimentación de hidrocarburos oxigenados a la segunda zona catalítica (105) (zona de hidrotratamiento), y el hidrógeno fresco añadido a la zona de pulido no contendrá las impurezas de nitrógeno que están presentes en el efluente de la segunda zona catalítica, y al mismo tiempo, el exceso de hidrógeno presente en el efluente de la primera zona catalítica (102) (zona de pulido) se mantiene de una calidad adecuada para su uso en la segunda zona catalítica (105) (zona de hidrotratamiento).

35 La configuración y el proceso del reactor de la presente invención provocan un uso más eficiente del hidrógeno y al mismo tiempo garantizan bajas cantidades de impurezas de nitrógeno en la corriente secundaria producto del producto (112).

40 La corriente secundaria producto del producto (112) puede usarse como producto propio o también puede isomerizarse en un reactor de isomerización. (103) que comprende al menos una zona catalítica, en donde la corriente secundaria producto del producto (112) y un gas rico en hidrógeno (120), de modo que el gas rico en hidrógeno puede contener ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura de entrada y una presión que provoca al menos una hidroisomerización para producir un efluente isomerizado (116); - el efluente isomerizado procedente del reactor de isomerización se somete a una etapa de separación (117), donde el efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un líquido isomerizado (119), donde el líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con la corriente secundaria producto del producto (112).

50 Por ejemplo, la corriente secundaria puede estar sujeta a una etapa de extracción (114), donde la corriente secundaria (116) extrae con un gas de extracción (H_2), haciendo que la corriente secundaria extraída (115) tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno (la detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental y una cantidad menor de nitrógeno en comparación con la corriente secundaria (116); puede someterse a una etapa de isomerización de esta corriente secundaria extraída (115) en un reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en donde la corriente secundaria extraída (115) y un gas rico en hidrógeno (120) que tiene ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura y una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116); donde el efluente isomerizado del reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación, donde el efluente isomerizado se separa en una fracción gaseosa y un líquido isomerizado, donde el primer líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con la corriente secundaria extraída (115).

60 El líquido isomerizado puede separarse en al menos un combustible de aviación que tenga un punto de congelación de -40 °C o inferior, tal como -47 °C o inferior.

65 El enfriamiento podrá aplicarse durante la etapa de separación del segundo efluente hidrotratado (106) hasta el punto de que el segundo líquido hidrotratado (108) tiene una temperatura por debajo de la temperatura de entrada de la

primera zona catalítica **(102)** del primer reactor de hidrot ratamiento **(101)**.

No se pretende introducir un agente diluyente de hidrocarburo ni una materia prima de hidrocarburo oxigenado fresco en la primera zona catalítica del reactor de hidrot ratamiento. **(102)**.

5 El alcance de la hidredesoxigenación y la hidredesnitrificación en la segunda zona catalítica **(105)** puede controlarse de tal manera que en la primera zona catalítica **(102)**, el aumento de temperatura entre la entrada de la primera zona catalítica y la salida de la primera zona catalítica no es superior a 10 °C.

10 La segunda zona catalítica **(105)** en el reactor de hidrot ratamiento **(101)** puede tener una actividad de hidredesoxigenación menor que la primera zona catalítica **(102)** en el reactor de hidrot ratamiento **(101)**.

El gas rico en hidrógeno **(120)** utilizado en la primera zona del catalizador **(102)** puede contener ≤5 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.

15 La temperatura y presión de entrada de la segunda zona del catalizador **(105)** puede ser 200-400 °C y 1-15 MPa (10-150 bar), tal como 250-380 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 280-360 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).

20 La segunda zona catalítica del reactor de hidrot ratamiento puede comprender uno o más catalizadores seleccionados entre metales de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos, preferentemente la segunda zona catalítica comprenden uno o más catalizador(es) seleccionados de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.

25 El reactor de hidrot ratamiento **(101)** puede funcionar en un WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 NI H₂/l de alimentación.

La temperatura y presión de entrada de la primera zona del catalizador **(102)** puede ser 250-450 °C y 1-15 MPa (10-150 bar), tal como 300-430 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 330-410 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).

30 La primera zona catalítica del reactor de hidrot ratamiento comprende uno o más catalizador(es), que pueden seleccionarse entre compuestos metálicos de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos, preferentemente, la primera zona catalítica comprende uno o más catalizador(es) seleccionados de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.

35 La temperatura y presión de entrada del reactor de isomerización. **(103)** puede ser de 280-370 °C y 2-5 MPa (20-50 bar).

40 La zona catalítica del reactor de isomerización comprende uno o más catalizadores, que pueden comprender un metal del Grupo VIII sobre un soporte, donde el soporte se selecciona de sílice, alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro, circonia, que puede usarse en solitario o como una mezcla, preferentemente sílice y/o alúmina.

La zona catalítica del reactor de isomerización puede comprender además un tamiz molecular, tal como una zeolita.

45 El reactor de isomerización **(103)** puede funcionar en un WHSV en el intervalo de 0,5-1 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 300-500 NI H₂/l de alimentación.

El líquido isomerizado puede tener una proporción de i-n-parafina superior a 1, tal como de 5 a 30 o de 15 a 30.

50 Parte del primer efluente hidrot ratado de la primera zona catalítica **(102)** puede usarse para calentar la corriente de entrada del hidrot ratamiento, por ejemplo, mezclando.

55 La materia prima de hidrocarburo oxigenado puede tener una impureza de nitrógeno de 300 ppm en peso o más, preferentemente 500 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental.

La corriente de entrada del hidrot ratamiento puede tener una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso.

60 El segundo efluente hidrot ratado **(106)** de la segunda zona catalítica puede tener una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso o más.

Breve descripción de los dibujos

65 La Figura 1 muestra un esquema de proceso con un reactor de hidrot ratamiento **(101)** que comprende una primera zona catalítica **(102)** (lecho de pulido) dispuesta sobre una segunda zona catalítica **(105)** (lecho de hidrot ratamiento) y un primer reactor de isomerización **(103)**.

La Figura 2 muestra un esquema de proceso comparativo no según la presente invención que tiene un primer reactor de hidrot ratamiento (201) y un primer reactor de isomerización (203)

5 La Figura 3 muestra un esquema de proceso comparativo no según la presente invención que tiene un primer reactor de hidrot ratamiento (301), un segundo reactor de hidrot ratamiento (302) y un primer reactor de isomerización (303).

Descripción detallada de la invención

10 En la descripción de las realizaciones de la invención, se recurrirá a terminología específica por motivos de claridad. No obstante, la invención no pretende limitarse a los términos específicos así seleccionados, y se entiende que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos que funcionan de manera similar para conseguir un propósito similar.

15 La presente invención se refiere a un proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburo oxigenado que tiene una impureza de nitrógeno de 10 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, que comprende:

20 - un reactor de hidrot ratamiento (101) que comprende una primera zona catalítica (102) dispuesta encima de una segunda zona catalítica (105), en donde una corriente de entrada de hidrot ratamiento que comprende la materia prima de hidrocarburo oxigenado (104), un gas rico en hidrógeno (120) y opcionalmente un agente diluyente de reciclaje de producto (108, 126), se introduce en la segunda zona catalítica (105) en una entrada entre la primera (102) y la segunda zona catalítica (105), donde se mezcla con parte de un primer efluente hidrot ratado procedente de la primera zona catalítica, donde la segunda zona catalítica funciona a una temperatura y una presión que causan al menos hidrod esoxigenación e hidrod esnitrificación hasta un punto en el que un segundo efluente hidrot ratado (106) de la segunda zona catalítica (105) del reactor de hidrot ratamiento contiene principalmente hidrocarburos, y en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos;

25 - el segundo efluente hidrot ratado procedente de la segunda zona catalítica del reactor de hidrot ratamiento se somete a una etapa de separación (107) donde al menos parte del segundo efluente hidrot ratado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un líquido hidrot ratado (108), donde el líquido hidrot ratado contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos y > 1 ppm en peso de nitrógeno;

30 - al menos parte del líquido hidrot ratado (108) y un gas rico en hidrógeno (120) se introduce en el reactor de hidrot ratamiento (101) a la primera zona catalítica (102), a una temperatura de entrada que es superior a la temperatura de entrada en la segunda zona de catalizador del reactor de hidrot ratamiento y a una presión que provoca hidrod esoxigenación e hidrod esnitrificación;

35 - una corriente secundaria producto del producto (112) que contiene parte del primer efluente hidrot ratado de la primera zona catalítica (102) se saca entre la primera y la segunda zona catalítica, la corriente secundaria producto del producto (112) que contiene un componente líquido y un componente gaseoso y donde el componente líquido de la corriente secundaria contiene ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y ≤ 1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tales como nitrógeno $\leq 0,3$ ppm en peso (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental.

40 ; en donde parte del primer efluente hidrot ratado de la primera zona catalítica (102) calienta la corriente de entrada de hidrot ratamiento, y en donde la temperatura y presión de entrada de la segunda zona catalítica (105) es de 200-400 °C y 1-15 MPa (10-150 bar) y en donde la temperatura y presión de entrada de la primera zona de catalizador (102) es de 250-450 °C y 1-15 MPa (10-150 bar).

45 Esto es, los inventores de la presente invención en un primer aspecto de la invención encontraron que los hidrocarburos oxigenados que contienen una cantidad de impureza de nitrógeno pueden hidrot ratarse eficazmente en dos zonas catalíticas dentro de un reactor, cuando se eliminan el amoníaco y otras aminas de bajo punto de ebullición del efluente de la segunda zona catalítica (105) (zona de hidrot ratamiento) por separación en una fase gaseosa y otra líquida, seguido de hidrot ratamiento de la fase líquida del mismo en una primera zona catalítica (102) (zona de pulido), en donde esta fase líquida no se combina con otras alimentaciones de hidrocarburos oxigenados, ni se combina con otras alimentaciones que tienen un contenido de nitrógeno superior al del primer líquido hidrot ratado. Al menos parte del primer efluente hidrot ratado se extrae como una corriente secundaria de producto (112) y se separa en una corriente gaseosa y una segunda corriente líquida hidrot ratada, cuya separación puede ser una etapa de extracción o ir seguida de una etapa de extracción (114), donde la primera corriente de líquido hidrot ratado se puede extraer con un gas de extracción, tal como hidrógeno para reducir el contenido de nitrógeno de la corriente secundaria extraída (115) a 0,4 ppm en peso o menos, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno (detección ASTM D4629).

50 Específicamente, los inventores han descubierto que el amoníaco gaseoso presente en el gas efluente rico en hidrógeno, que se ha formado a partir de las impurezas de nitrógeno de la alimentación durante el hidrot ratamiento, se puede reincorporar al producto durante condiciones de hidrod esoxigenación/hidrod esnitrificación más profundas, si se usa gas rico en hidrógeno que contiene dichas impurezas de amoníaco en una etapa de pulido sin eliminación previa de la impureza de amoníaco.

65 Al utilizar una zona de pulido (primera zona catalítica) aguas arriba de una zona de hidrot ratamiento (segunda zona catalítica), se puede utilizar mejor el hidrógeno fresco en comparación con un reactor con una zona de pulido aguas

abajo de una zona de hidrotreatmento. Esto se debe a que la alimentación a la primera zona catalítica **(102)** (zona de pulido) ya contiene menores cantidades de nitrógeno en comparación con la alimentación de hidrocarburos oxigenados a la segunda zona catalítica **(105)** (zona de hidrotreatmento), y el hidrógeno fresco añadido a la zona de pulido no contendrá las impurezas de nitrógeno que están presentes en el efluente de la segunda zona catalítica, y al mismo tiempo, el exceso de hidrógeno presente en el efluente de la primera zona catalítica **(102)** (zona de pulido) se mantiene de una calidad adecuada para su uso en la segunda zona catalítica **(105)** (zona de hidrotreatmento).

La configuración y el proceso del reactor de la presente invención provocan un uso más eficiente del hidrógeno y al mismo tiempo garantizan bajas cantidades de impurezas de nitrógeno en la corriente secundaria de producto **(112)**.

El proceso sirve para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburos oxigenados. Ejemplos de materias primas de hidrocarburos oxigenados son los ácidos grasos y los triglicéridos, que están presentes en grandes cantidades en aceites vegetales y grasas animales. Una materia prima de hidrocarburos oxigenados de origen renovable, tales como aceites vegetales y grasas animales, es muy adecuada para el proceso. La mayoría de estos aceites vegetales y grasas animales están compuestos por 25 % en peso o 40 % en peso o más de ácidos grasos, ya sea como ácidos grasos libres o como ésteres de ácidos grasos libres. Ejemplos de ésteres de ácidos grasos libres son ésteres de glicéridos de ácidos grasos (monoglicéridos, diglicéridos y/o triglicéridos) o, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) o los ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE). En consecuencia, las materias primas de hidrocarburos oxigenados de origen renovable pueden contener 40 % en peso o más de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos.

El carácter renovable de las composiciones que contienen carbono, tales como materias primas y productos, se puede determinar comparando el contenido del isótopo ^{14}C de la materia prima para el contenido del isótopo ^{14}C en el aire en 1950. El contenido del isótopo ^{14}C puede utilizarse como prueba del origen renovable de la materia prima o del producto.

Los átomos de carbono de material renovable comprenden un mayor número de átomos de radiocarbono (^{14}C) inestables en comparación con los átomos de carbono de origen fósil. Por consiguiente, es posible distinguir entre compuestos de carbono derivados de fuentes biológicas y compuestos de carbono derivados de fuentes fósiles analizando la proporción de los isótopos ^{12}C y ^{14}C . Por lo tanto, se puede utilizar una proporción particular de dichos isótopos para identificar compuestos de carbono renovables y diferenciarlos de los compuestos de carbono no renovables, es decir, fósiles. La relación de isótopos no cambia en el curso de las reacciones químicas. Ejemplos de un método adecuado para analizar el contenido de carbono de fuentes biológicas es ASTM D6866 (2020). Un ejemplo de cómo aplicar la norma ASTM D6866 para determinar el contenido renovable en combustibles se proporciona en el artículo de Dijs et al., Radiocarbon, 48(3), 2006, págs. 315-323. Para el fin de la presente invención, un material que contiene carbono, tal como una materia prima o un producto, se considera de origen renovable si contiene un 90 % o más de carbono moderno, tal como carbono 100 % moderno, medido usando ASTM D6866.

Varios aceites vegetales y grasas animales pueden contener cantidades típicas de impurezas de nitrógeno, tal como entre 1-100 ppm, que puede hidrotreatarse usando el proceso de la presente invención. No obstante, el proceso de la presente invención es ventajoso desde el punto de vista de que el proceso de hidrotreatmento puede convertir materias primas de hidrocarburos oxigenados que tienen una alta impureza de nitrógeno, por ejemplo que tiene una impureza de nitrógeno de 10 ppm en peso o más. Por ejemplo, de 300 ppm en peso a 2500 ppm en peso o más, tal como 500 ppm en peso o más, por ejemplo 800 ppm en peso o más. Las materias primas de hidrocarburos oxigenados pueden tener, por ejemplo, una impureza de nitrógeno de hasta 1500 ppm en peso, tal como hasta 2500 ppm en peso. Ejemplos de materias primas de hidrocarburos oxigenados con alta impureza de nitrógeno son algunas grasas animales, que pueden tener impurezas de nitrógeno de aproximadamente 1000 ppm en peso, por ejemplo, en el intervalo de 600 a 1400 ppm en peso. La materia prima de hidrocarburos oxigenados puede estar constituida por una mezcla de hidrocarburos oxigenados de diferentes fuentes, si eso es lo que se desea. Por ejemplo, se puede mezclar el 50 % de un aceite de palma que tiene 23 ppm de impureza de nitrógeno con un 50 % de grasa animal que tiene 1000 ppm de impureza de nitrógeno para crear una materia prima de hidrocarburo oxigenado que tiene una impureza de nitrógeno de 512 ppm. Por lo tanto, la materia prima de hidrocarburos oxigenados puede seleccionarse entre aceites vegetales, grasas animales o mezclas de las mismas.

La impureza de nitrógeno se mide como nitrógeno elemental. Uno de esos métodos para medir el nitrógeno elemental es la norma ASTM D4629, que se utiliza en el intervalo de 0,3 - 100 ppm en peso y otro método es ASTM D572, que puede ser más apropiado por encima de 100 ppm en peso. Ambos métodos se pueden utilizar según sea necesario en la presente invención para medir la impureza del nitrógeno como nitrógeno elemental.

Un reactor de hidrotreatmento **(101)** que comprende una primera zona catalítica **(102)** dispuesta encima de una segunda zona catalítica **(105)** se utiliza en el proceso y el proceso implica hacer fluir una corriente de entrada de hidrotreatmento a una segunda zona catalítica **(105)** en una entrada entre la primera **(102)** y la segunda zona catalítica **(105)**. La corriente de entrada del hidrotreatmento comprende la materia prima de hidrocarburos oxigenados **(104)**, que se puede seleccionar como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, aceites vegetales, grasa animal o mezclas de los mismos que contengan 10 ppm en peso de nitrógeno o más, tal como 300 ppm en peso de nitrógeno o más, por ejemplo entre 500-1500 ppm en peso de nitrógeno.

La materia prima de hidrocarburo oxigenado se mezcla con parte de un primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica y, opcionalmente, un agente diluyente de reciclado del producto. **(108, 126)**. Utilizar parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica como agente diluyente de hidrocarburos es ventajoso desde el punto de vista de que contiene hidrocarburos con hidrógeno disuelto, lo que resulta en una hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesnitrificación (HDN) más efectivas en la segunda zona catalítica. Usando el reciclaje de productos **(108, 126)** como agente diluyente de hidrocarburos es ventajoso en comparación con el uso del primer efluente hidrotratado como agente diluyente de hidrocarburos porque se puede extraer un volumen mayor del producto del primer efluente hidrotratado como una corriente secundaria producto. **(112)**.

Los agentes diluyentes de hidrocarburos son bien conocidos en la técnica y se usan para controlar el carácter exotérmico de las reacciones de hidrotratamiento (por ejemplo, reacciones HDO y HDN). Además, los agentes diluyentes de hidrocarburos también pueden contener hidrógeno disuelto, que se requiere para un hidrotratamiento eficiente, ya que el catalizador debe estar en contacto con la materia prima de hidrocarburo oxigenado y con hidrógeno para que se desarrollen las reacciones de hidrotratamiento.

Usar parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(figura 1, I)** como agente diluyente de hidrocarburos es ventajoso porque ya contendrá hidrógeno disuelto y tiene una temperatura alta que puede usarse para calentar la entrada de la segunda zona catalítica **(105)**.

Usar como agente diluyente de hidrocarburos, una mezcla tanto del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(figura 1, I)** y reciclado del producto de la segunda zona catalítica **(108, 126)**, por ejemplo, al menos el 10 % de ambos, es ventajoso desde el punto de vista de que las fracciones que contienen hidrógeno disuelto se mezclan con un producto reciclado de una etapa anterior, aumentando así la cantidad de corriente secundaria producto. **(112)** que se puede retirar, aumentando así el rendimiento del reactor en comparación con el uso únicamente del primer efluente hidrotratado **(figura 1, I)** como agente diluyente de hidrocarburos.

Parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(102)** también se puede utilizar para calentar la corriente de entrada del hidrotratamiento, por ejemplo, mezclando.

Como se ha mencionado, el agente diluyente de hidrocarburos puede ser producto reciclado. **(108, 126)** o un hidrocarburo de origen fósil o renovable. Normalmente será el reciclado del producto y/o el primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica. Normalmente se añade un agente diluyente de hidrocarburos en cantidades que varían de 1:1 a 4:1 (agente diluyente de hidrocarburos total: materia prima oxigenada total). Como se ha mencionado, el agente diluyente de hidrocarburos puede ser de origen fósil o renovable. Algunas alimentaciones de hidrocarburos de origen fósil pueden contener una gran cantidad de impurezas de nitrógeno. Estas alimentaciones de hidrocarburos de origen fósil también pueden formar parte del agente diluyente de hidrocarburos, solo o mezclado con otros agentes diluyentes de hidrocarburos, tales como reciclado de producto y/o el primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica. Por ejemplo, el agente diluyente de hidrocarburos puede ser una mezcla de producto reciclado e hidrocarburos fósiles.

Es ventajoso utilizar el producto reciclado y el primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica, ya que normalmente contendrán hidrógeno disuelto, lo cual es relevante para la reacción de hidrotratamiento que depende de la disolución del hidrógeno en la fase líquida.

La corriente de entrada del hidrotratamiento puede tener una impureza de nitrógeno de 100 ppm en peso o más, por ejemplo de 100 a 500 ppm en peso y/o el segundo efluente hidrotratado **(106)** de la segunda zona catalítica puede tener una impureza de nitrógeno de 100 ppm en peso o más, por ejemplo, de 100 a 500 ppm en peso o más. El proceso de la presente invención es ventajoso desde el punto de vista de que el proceso de hidrotratamiento puede convertir materias primas de hidrocarburos oxigenados que tienen una alta impureza de nitrógeno sin la necesidad de una dilución extensa para reducir la impureza de nitrógeno general de la corriente de entrada del hidrotratamiento. Esto resulta ventajoso, ya que una dilución extensa disminuiría el rendimiento de la materia prima de hidrocarburos oxigenados en el proceso de hidrotratamiento. Como alternativa o adicionalmente, el contenido de nitrógeno también se puede medir en el segundo efluente hidrotratado. **(106)** de la segunda zona catalítica, que puede tener una impureza de nitrógeno de 100 ppm en peso o más, por ejemplo, de 100 a 500 ppm en peso o más.

En cuanto a la cantidad máxima de impureza de nitrógeno que puede estar presente. Habrá limitaciones en cuanto a cuánta impureza de nitrógeno está presente como impurezas o qué cantidad de impureza es prácticamente factible eliminar. En consecuencia, la corriente de entrada de hidrotratamiento y/o el segundo efluente hidrotratado **(106)** de la segunda zona catalítica puede tener una impureza de nitrógeno de hasta 500 ppm en peso o menos, es decir, la corriente de entrada de hidrotratamiento y/o el segundo efluente hidrotratado **(106)** procedente del primer reactor de hidrotratamiento puede tener una impureza de nitrógeno de entre 100 y 500 ppm en peso.

La corriente de entrada del hidrotratamiento se introduce junto con un gas rico en hidrógeno **(120)** a un reactor de hidrotratamiento **(101)** que comprende una primera zona catalítica **(102)** dispuesta encima de una segunda zona catalítica **(105)**.

El gas rico en hidrógeno (**120**) es necesario para realizar, entre otras cosas, las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO) e hidrodeshidrogenación (HDN) en la primera y segunda zona catalítica (**102**, **105**) del reactor de hidrotreatmento (**101**). El gas rico en hidrógeno puede ser, por ejemplo, un exceso de hidrógeno procedente del proceso. (**123**, **118**) que ha sido purificado mediante una o más etapas de purificación (**122**), tales como por ejemplo la separación (**122**) en una fracción gaseosa (**123**) que comprende hidrógeno, agua, amoníaco y otras sustancias ligeras seguidas de lavado con aminas y/o separación con membranas. La pureza del gas rico en hidrógeno utilizado en la segunda zona catalítica no es tan importante como la pureza del gas rico en hidrógeno utilizado para la primera zona catalítica (**102**), utilizado para la extracción antes del reactor de isomerización (**114**) o utilizado en el reactor de isomerización (**103**), que adecuadamente no contiene nitrógeno reactivo, tales como amoníaco, tales como menos de 0,3 ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental. Habitualmente, es aceptable que el gas rico en hidrógeno usado para la segunda zona catalítica tenga una pureza del 95% en moles o superior, pero también es posible que tenga una pureza de hidrógeno inferior al 95% molar. El hidrógeno de reposición también se puede mezclar para formar el gas rico en hidrógeno o el gas rico en hidrógeno puede estar formado enteramente por gas de reposición.

El reactor de hidrotreatmento (**101**) es un recipiente que puede albergar al menos dos zonas catalíticas (**102**, **105**). En la presente invención resulta muy adecuado un reactor de lecho percolador. Un reactor de lecho percolador implica el movimiento descendente de la corriente de entrada del hidrotreatmento mientras se pone en contacto con hidrógeno en forma paralela o contracorriente. Un ejemplo de reactor de lecho percolador es un reactor adiabático de lecho percolador.

El reactor de hidrotreatmento (**101**) comprende una primera zona catalítica (**102**) dispuesta encima de una segunda zona catalítica (**105**). Una zona catalítica puede, en su forma más simple, ser un lecho fijo de partículas de catalizador. Una zona catalítica puede contener un único lecho fijo o puede contener múltiples lechos fijos que tienen partículas de catalizador iguales o diferentes, o puede ser varias capas de partículas de catalizador de diferente actividad y/o composición.

La primera zona catalítica (**102**) puede ser un único lecho fijo y/o la segunda zona catalítica (**105**) podrá comprender al menos tres lechos fijos.

La corriente de entrada del hidrotreatmento se introduce junto con un gas rico en hidrógeno. (**120**) a la segunda zona catalítica (**105**) en una entrada entre la primera (**102**) y la segunda zona catalítica (**105**)

La corriente de entrada del hidrotreatmento se introduce junto con un gas rico en hidrógeno. (**120**) en la segunda zona catalítica a una temperatura de entrada y una presión que causan al menos hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrogenación hasta un punto en el que un segundo efluente hidrotreatmentado (**106**) de la segunda zona catalítica (**105**) del reactor de hidrotreatmento contiene principalmente hidrocarburos.

Hay muchas combinaciones diferentes de temperaturas y presiones de entrada, lo que causaría HDO y HDN hasta el punto de que se elimina oxígeno de los hidrocarburos oxigenados, produciendo así agua como subproducto y que las impurezas de nitrógeno se eliminan de los hidrocarburos oxigenados, produciendo así amoníaco como subproducto, obteniendo así un producto que contiene principalmente hidrocarburos.

Por ejemplo, la temperatura y presión de entrada de la segunda zona del catalizador (**105**) puede ser 200-400 °C y 1-15 MPa (10-150 bar), tal como 250-380 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 280-360 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).

Es una cuestión de trabajo rutinario para el experto seleccionar diversas combinaciones de temperaturas y presiones que provoquen al menos hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrogenación hasta un punto en el que el segundo efluente hidrotreatmentado (**106**) de la segunda zona catalítica contiene principalmente hidrocarburos, en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos, adecuadamente ≥ 98 % de hidrocarburos, donde está presente ≤ 2 % de la materia prima de hidrocarburos oxigenados.

De la misma manera que el experto puede seleccionar varias combinaciones de temperaturas y presiones, también podría seleccionar uno o más catalizadores adecuados para la zona catalítica de la segunda zona catalítica. (**105**).

Por ejemplo, la segunda zona catalítica del reactor de hidrotreatmento puede comprender uno o más catalizadores seleccionados entre metales de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos, preferentemente la segunda zona catalítica comprenden uno o más catalizador(es) seleccionados de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.

El reactor de hidrotreatmento (**101**) puede funcionar en un WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 NI H₂/l de alimentación.

Condiciones de reacción más generales para la segunda zona catalítica (**105**) pueden implicar un reactor de lecho percolador como reactor de hidrotreatmento (**101**), que comprende la segunda zona catalítica, la zona catalítica que

comprende un catalizador de hidrogenación soportado que comprende molibdeno, donde el hidrot ratamiento se realiza en presencia de hidrógeno a una temperatura de 200-400 °C y a una presión de entre 1-15 MPa (10-150 bar), donde el WHSV está en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹ y a un flujo de H₂ de 300-2100 NI H₂/l alimentación.

5 La segunda zona catalítica generará un segundo efluente hidrot ratado **(106)**, que contendrá componentes gaseosos en forma de exceso de hidrógeno, vapor de agua producido a partir de H₂O, CO y CO₂ producido a partir de la descarboxilación/descarbonilación de ácidos carboxílicos en la alimentación de hidrocarburos oxigenados, así como H₂S. Finalmente, se producirá NH₃ a partir de la reacción HDN. Mucho más amoníaco (NH₃) se producirá en el proceso en el que la materia prima de hidrocarburos oxigenados comprende impurezas de nitrógeno de 300 ppm EN PESO o
10 más, que durante el hidrot ratamiento de alimentaciones normales, por ejemplo que tiene las cantidades típicas de 1-100 ppm de nitrógeno, tales como aceite de palma, que, por ejemplo, puede tener 23 ppm de nitrógeno. Sorprendentemente, los inventores descubrieron que especialmente la mayor cantidad de amoníaco en el efluente de hidrot ratamiento procedente de la materia prima de hidrocarburos oxigenados que comprende impurezas de nitrógeno de 300 ppm en peso o más provocaba la reincorporación de nitrógeno, cuando el efluente hidrot ratado se sometió a una etapa de hidrot ratamiento adicional con hidrógeno de reposición añadido. Esto es, los inventores vieron que un efluente de hidrot ratamiento adicional procedente de una etapa de hidrot ratamiento adicional contenía entre 2 y 5 ppm de nitrógeno incluso después de la extracción con gas hidrógeno, es decir, incluso si existiera el deseo de eliminar el nitrógeno lo más completamente posible antes de ponerlo en contacto con un catalizador de isomerización, simplemente no fue posible reducir la cantidad de nitrógeno por debajo de 2-5 ppm, incluso después de extracción.
15 Esto fue bastante inesperado, dado que la etapa de hidrot ratamiento adicional se realizó a temperaturas más altas con la expectativa específica de realizar un hidrot ratamiento de H₂O y HDN más profundo, eliminando así más ampliamente oxígeno y nitrógeno del efluente del segundo hidrot ratamiento. Además, se esperaba que los hidrocarburos ya formados fueran inertes a cualquier reacción con amoníaco, e incluso si el amoníaco reaccionara para generar aminas o amidas en las condiciones de la etapa de hidrot ratamiento adicional, que incluso si existiera una posibilidad teórica de que se formaran tales compuestos de nitrógeno, que estos compuestos formados volverían a someterse a hidrodensitrificación (HDN) eliminando de ellos el amoníaco. No obstante, sorprendentemente se encontró que en una etapa adicional de hidrot ratamiento se generaban compuestos nitrogenados que no desaparecían de nuevo en las condiciones de hidrot ratamiento. Esos compuestos incluían amidas secundarias y terciarias.

20 Como se conoce en la técnica, el nitrógeno puede desactivar el catalizador de isomerización, motivo por el cual el amoníaco contenido en un efluente que va a un reactor de isomerización normalmente extrae con un gas de extracción, provocando que el gas de extracción desplace/elimine el amoníaco disuelto, eliminando así cualquier cantidad restante de nitrógeno. Como descubrieron los inventores en los ejemplos comparativos 1 y 2, la ausencia de una etapa de separación entre la primera y la segunda etapa de hidrot ratamiento (correspondientes a la segunda zona catalítica y a la primera zona catalítica, respectivamente), al hidrot ratar materias primas de hidrocarburos oxigenados, provocará que esté presente un mayor contenido de nitrógeno para alimentar el reactor de isomerización, lo que a su vez provoca un menor rendimiento del corte de combustible de aviación con un punto de enturbiamiento de -40 °C o inferior.
25

30 Fue un descubrimiento inesperado que el amoníaco en el primer efluente hidrot ratado de las figuras 2 y 3 provocara la reincorporación de nitrógeno en el segundo reactor de hidrot ratamiento, y que estos compuestos de nitrógeno también fueran inesperadamente resistentes a las condiciones de HDN, lo que provocó que la eliminación normal de cualquier amoníaco residual en la etapa de extracción antes de la isomerización fuera ineficaz. Esto sorprendió a los inventores, que modificaron las etapas de hidrot ratamiento, incluyendo una etapa de separación después del primer reactor de hidrot ratamiento, de tal forma que el segundo efluente hidrot ratado procedente de la segunda zona catalítica del reactor de hidrot ratamiento se somete a una etapa de separación **(107)** donde al menos parte del segundo efluente hidrot ratado **(106)** se separa en una fracción gaseosa **(121)** y un líquido hidrot ratado **(108)**.
35

40 La etapa de separación **(107)** puede ser, por ejemplo, uno o más separadores de alta o baja presión, que son conocidos en la técnica para poder separar el segundo efluente hidrot ratado **(106)** en una fracción gaseosa **(121)** y un segundo líquido hidrot ratado **(108)**. También se puede utilizar extracción con hidrógeno para la separación (no se muestra en la figura). La etapa de separación puede ser en su totalidad una etapa de separación a alta temperatura, donde el efluente no se enfría activamente. No enfriar el efluente del primer hidrot ratamiento es beneficioso desde el punto de vista de que se requiere menos calentamiento en la primera zona catalítica. También puede ser beneficioso, si el segundo líquido hidrot ratado separado se usa como producto reciclado para diluir la materia prima de hidrocarburo oxigenado.
45

50 La etapa de separación también puede implicar una separación a baja temperatura, donde el efluente hidrot ratado se enfría activamente, por ejemplo, mediante un intercambiador de calor, ya que esto es beneficioso desde el punto de vista de que se separa la mayor cantidad de amoníaco posible del primer líquido hidrot ratado. En consecuencia, el enfriamiento se puede aplicar durante la etapa de separación del segundo efluente hidrot ratado **(106)** hasta el punto de que el segundo líquido hidrot ratado **(108)** tiene una temperatura por debajo de la temperatura de entrada de la primera zona catalítica **(102)** del reactor de hidrot ratamiento **(101)**, tal como al menos 100 °C por debajo de la temperatura de entrada del primer reactor de hidrot ratamiento. La separación en frío del primer efluente de hidrot ratamiento se puede realizar, por ejemplo, a temperaturas entre 120 y 200 °C.
55

60 La cantidad total del segundo efluente hidrot ratado **(106)** puede separarse, o al menos parte del segundo efluente
65

hidrotratado **(106)** puede estar separado. Por ejemplo, el segundo efluente hidrotratado puede dividirse en dos corrientes, donde una corriente se separa en un segundo líquido hidrotratado **(108)** y una fracción gaseosa **(121)** como se ha descrito anteriormente, y donde la otra corriente se usa como agente diluyente de hidrocarburos sin ninguna separación. La otra corriente incluiría, además de los hidrocarburos, tanto el exceso de hidrógeno como todas las impurezas gaseosas, incluido amoníaco, que sería reintroducido en la segunda zona catalítica.

La cantidad total del segundo efluente hidrotratado **(106)** también se puede separar para evitar la acumulación de amoníaco en la segunda zona del catalizador o para evitar añadir cantidades adicionales de amoníaco a la segunda zona del catalizador (cuando el segundo efluente de hidrotratamiento se usa como producto reciclado), que podría reaccionar con los hidrocarburos oxigenados para formar más compuestos de nitrógeno, que luego podría estar presente en el segundo efluente de hidrotratamiento.

En la etapa de separación **(107)**, el segundo efluente hidrotratado **(106)** se separa en una fracción gaseosa **(121)** y un segundo líquido hidrotratado **(108)**. La fracción gaseosa **(121)** comprenderá un exceso de hidrógeno, vapor de agua producido a partir de H₂O, CO y CO₂ producido a partir de la descarboxilación/descarbonilación de ácidos carboxílicos en la alimentación de hidrocarburos oxigenados, así como H₂S. Finalmente, se producirá NH₃ a partir de la reacción HDN. El segundo líquido hidrotratado **(108)** contendrá ≥ 90 % en peso de hidrocarburos, siendo el resto hidrocarburos que contienen heteroátomos, tales como los hidrocarburos oxigenados que no han reaccionado. Es deseable que el hidrotratamiento sea lo más completo posible, es decir, que el segundo líquido hidrotratado **(108)** contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos, tales como ≥ 98 % en peso de hidrocarburos. No obstante, no siempre es factible o posible hidrotratar completamente la corriente de entrada del hidrotratamiento sin aumentar la severidad de las condiciones de reacción, lo que podría causar coquización del catalizador y otros efectos secundarios indeseables. En consecuencia, la conversión puede ser tal que el segundo líquido hidrotratado **(108)** también contiene ≤ 99 % en peso de hidrocarburos, es decir, la corriente de entrada del hidrotratamiento se hidrotrata hasta el punto de que el segundo líquido hidrotratado **(108)** contiene entre 95 y 99 % en peso de hidrocarburos.

Los componentes restantes del primer líquido hidrotratado serían hidrocarburos que contienen heteroátomos, tales como hidrocarburos oxigenados o hidrocarburos que contienen nitrógeno. Cuando la impureza inicial de nitrógeno es muy alta, el nitrógeno todavía permanecerá en cierta medida en el primer líquido hidrotratado, que puede contener >1 ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, tal como >5 ppm en peso y hasta 100 ppm en peso.

El segundo líquido hidrotratado **(108)** que contiene impurezas de nitrógeno de, por ejemplo, 5-100 ppm en peso o al menos parte del segundo líquido hidrotratado **(108)** se introduce en la primera zona catalítica **(102)** junto con un gas rico en hidrógeno **(120)**.

El gas rico en hidrógeno **(120)** es necesario realizar, entre otras cosas, las reacciones de hidrodeseoxigenación (HDO) e hidrodese-nitrificación (HDN) no solo en la segunda zona catalítica **(105)** como se ha explicado anteriormente, sino también en la primera zona catalítica **(102)**. El gas rico en hidrógeno puede ser, por ejemplo, un exceso de hidrógeno procedente del proceso **(123, 118)** que ha sido purificado mediante una o más etapas de purificación **(122)**, como por ejemplo la separación **(122)** en una fracción gaseosa **(123)** que comprende agua, amoníaco y otras sustancias ligeras seguidas de lavado con aminas y/o separación con membranas. La pureza del gas rico en hidrógeno utilizado en la segunda zona catalítica no es tan importante como la pureza del gas rico en hidrógeno utilizado para la primera zona catalítica **(102)**, utilizado para la extracción antes del reactor de isomerización **(114)** o utilizado en el reactor de isomerización **(103)**.

El gas rico en hidrógeno utilizado para la primera zona catalítica tiene normalmente una pureza del 90 % en moles, a menudo 95 % en moles o más y puede contener hidrocarburos gaseosos. Dado que se pretende reducir al máximo el riesgo de reincorporación de nitrógeno al primer efluente de hidrotratamiento, retirado como una corriente secundaria producto **(112)**, el gas rico en hidrógeno utilizado para la primera zona catalítica **(102)** idealmente tiene muy poco o ningún nitrógeno reactivo, tal como amoníaco. Específicamente, el contenido de nitrógeno en el gas rico en hidrógeno **(120)** utilizado para el reactor en la primera zona catalítica **(102)** idealmente no debería causar un aumento en el contenido de nitrógeno de la fase líquida de la alimentación **(127 + 102)** para la primera zona catalítica **(102)** cuando se mezcla con el primer líquido hidrotratado **(127)** para formar la alimentación **(127 + 102)** a la primera zona catalítica **(102)**.

El gas rico en hidrógeno **(120)** utilizado en la primera zona del catalizador **(102)** por lo tanto, puede contener ≤ 10 ppm en peso de impurezas de nitrógeno o menos, tales como ≤ 5 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, tales como ≤ 1 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.

El gas rico en hidrógeno puede ser el exceso de gas hidrógeno que ha sido purificado, el llamado reciclaje de hidrógeno, si tiene una calidad suficiente. El gas rico en hidrógeno también puede ser hidrógeno fresco, que aún no se ha utilizado en el proceso y puede ser una mezcla del hidrógeno reciclado e hidrógeno fresco.

Como apreciará el experto en la materia, cuando se hace referencia a impurezas de nitrógeno, está destinado a cubrir las impurezas de nitrógeno, que en las condiciones de hidrotratamiento o hidroisomerización se puede considerar que reaccionan para formar nuevos enlaces, es decir nitrógeno no inerte o reactivo. Por ejemplo, nitrógeno que es capaz

de incorporarse a los productos e intermedios de la presente invención, tal como el segundo efluente hidrotratado **(106)**, el primer efluente de hidrotratamiento, retirado como corriente secundaria producto **(112)**, o el efluente de isomerización **(116)** se considera impurezas de nitrógeno según la presente invención. No se pretende incluir al gas nitrógeno (N₂) en el término impurezas de nitrógeno, como se utiliza en la presente invención. Las impurezas de nitrógeno se pueden determinar mediante análisis elemental y cubrir el nitrógeno orgánico, amoníaco y amonio.

Como se ha mencionado anteriormente, el reactor de hidrotratamiento **(101)** comprende una primera zona catalítica **(102)** dispuesta encima de una segunda zona catalítica **(105)**. La primera zona catalítica **(102)** Puede ser un lecho individual fijo.

Al menos parte del segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** se introduce junto con un gas rico en hidrógeno **(120)** a una primera zona catalítica **(102)**, a una temperatura de entrada y una presión que provocan al menos una hidrodeseoxigenación y una hidrodese-nitrificación, hasta un punto en el que el componente líquido de la corriente secundaria contenga ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y ≤ 1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tales como nitrógeno $\leq 0,3$ ppm en peso (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental.

Específicamente, el contenido de nitrógeno del componente líquido de la corriente secundaria producto **(112)** es menor que el contenido de nitrógeno del segundo líquido hidrotratado **(108)**.

No se requiere ni se pretende que el segundo líquido hidrotratado se diluya con ningún agente diluyente, tal como hidrocarburos, antes o durante el hidrotratamiento en la primera zona catalítica **(102)**. Más bien el segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** se utiliza como alimentación al segundo reactor de hidrotratamiento. No obstante, es posible mezclar el segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** con otra alimentación de hidrocarburos, siempre y cuando el segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** no se mezcla con una alimentación que tiene un contenido de oxígeno que es mayor que el contenido de oxígeno del segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** y donde el segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** preferentemente no se mezcla con un alimento que tenga un contenido de nitrógeno ≥ 100 ppm en peso;

no es necesario un agente diluyente de hidrocarburos para controlar el carácter exotérmico de las reacciones de hidrotratamiento en la primera zona catalítica. En consecuencia, un agente diluyente, por lo tanto, tal como un agente diluyente de hidrocarburos puede estar ausente en el segundo reactor de hidrotratamiento, es decir, en algunos casos no se introduce un agente diluyente de hidrocarburos en la primera zona catalítica del reactor de hidrotratamiento **(102)**.

Hay muchas combinaciones diferentes de temperaturas y presiones de entrada, lo que causaría HDO y HDN hasta el punto de que se elimina el oxígeno de los hidrocarburos oxigenados restantes, produciendo así agua como subproducto, y que las impurezas de nitrógeno se reducen aún más en comparación con el segundo líquido hidrotratado **(108)** produciendo así amoníaco como subproducto y un componente líquido de la corriente secundaria producto **(112)** que contiene una menor cantidad de impurezas de nitrógeno que el segundo líquido hidrotratado **(108)**.

Específicamente, la temperatura de entrada en la primera zona del catalizador **(102)** es mayor que la temperatura de entrada en la segunda zona del catalizador **(105)** del reactor de hidrotratamiento **(101)**.

Por ejemplo, la temperatura y presión de entrada de la primera zona catalítica **(102)** puede ser 250-450 °C y 1-15 MPa (10-150 bar), tal como 300-430 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 330-410 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).

Para provocar una reacción HDO y HDN más profunda, la temperatura de entrada de la primera zona catalítica **(102)** es mayor que en comparación con la temperatura de entrada de la segunda zona catalítica **(105)**. Por ejemplo, la temperatura de entrada de la primera zona catalítica **(102)** puede ser 10-15 °C más alta que la temperatura de entrada para la segunda zona catalítica **(105)**, o incluso más alto.

Como la cantidad de hidrocarburos oxigenados es significativamente menor en el segundo líquido hidrotratado **(108, 127)** en comparación con la corriente de entrada del hidrotratamiento a la segunda zona catalítica **(105)**, esto significa que el aumento de temperatura sobre la primera zona catalítica **(102)** no es tan alto como en la segunda zona catalítica **(105)** debido al hecho de que ocurren menos reacciones exotérmicas.

Por ejemplo, el aumento de temperatura entre la entrada del reactor y la salida del segundo reactor de hidrotratamiento puede ser pequeño, tal como no más de 35 °C, o se puede considerar que es el 50 % o menos del aumento de temperatura en el primer reactor de hidrotratamiento.

En consecuencia, el grado de hidrodeseoxigenación e hidrodese-nitrificación en la segunda zona catalítica **(105)** puede controlarse de tal manera que en la primera zona catalítica **(102)**, el aumento de temperatura entre la entrada de la primera zona catalítica y la salida de la primera zona catalítica no es superior a 10 °C. Esto puede controlarse asegurando una conversión suficiente de la alimentación de hidrocarburos oxigenados en el primer reactor de hidrotratamiento, dejando sólo una pequeña cantidad de hidrocarburos que tienen heteroátomos tales como oxígeno y nitrógeno en el primer líquido hidrotratado, lo que luego resultará en un menor aumento de temperatura debido a la

cantidad de material restante que sufre las reacciones exotérmicas de hidrotratamiento.

La segunda zona catalítica **(105)** en el reactor de hidrotratamiento **(101)** puede tener una actividad de hidrodeseoxigenación menor que la primera zona catalítica **(102)** en el reactor de hidrotratamiento **(101)**.

Para aumentar la actividad de hidrotratamiento en la primera zona catalítica, es posible aumentar la temperatura, como se ha mencionado anteriormente, para obtener reacciones HDO y HDN más extensas. También es posible aumentar la actividad de hidrotratamiento asegurando que la primera zona catalítica **(102)** tiene una mayor actividad de hidrodeseoxigenación que la segunda zona catalítica **(105)**.

La actividad catalítica también puede comenzar siendo la misma tanto en la primera como en la segunda zona catalítica, por ejemplo, utilizando un catalizador que tenga la misma actividad en ambos reactores. Con el tiempo, la segunda zona catalítica **(105)** se desactivará más rápido que la primera zona catalítica **(102)** porque una alimentación más impura, la corriente de entrada del hidrotratamiento, se proporciona a la segunda zona de catalizador, mientras que una alimentación más pura, el segundo líquido hidrotratado **(108, 127)**, se proporciona a la primera zona catalítica **(102)**. En consecuencia, la segunda zona catalítica **(105)** puede tener una actividad de hidrodeseoxigenación menor que la primera zona catalítica **(102)**. La actividad catalítica se puede medir en comparación con el catalizador nuevo.

De la misma manera que el experto puede seleccionar varias combinaciones de temperaturas y presiones en la segunda zona catalítica, también podría seleccionar uno o más catalizadores y condiciones adecuados para provocar reacciones HDO y HDN más extensas en la primera zona catalítica.

La primera zona catalítica del reactor de hidrotratamiento comprende uno o más catalizador(es), que pueden seleccionarse entre metales de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos. Por ejemplo, las zonas catalíticas pueden comprender uno o más catalizadores seleccionados de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina. Cuando el catalizador se selecciona del grupo que consiste en Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos, luego, normalmente, el catalizador se sulfura y se añade o está presente una fuente de azufre en la corriente de entrada del hidrotratamiento y/o en el gas rico en hidrógeno.

La primera zona catalítica del reactor de hidrotratamiento puede funcionar a una WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹, tal como 0,5-1,5 h⁻¹ y un flujo de H₂ de 350-2100 NI H₂/l alimentación, tal como 500-1500 NI H₂/l alimentación.

Las condiciones de reacción más generales para la primera zona catalítica pueden implicar un reactor de lecho percolador que comprende la primera y la segunda zona catalítica, la zona catalítica que comprende un catalizador de hidrogenación soportado que comprende molibdeno, donde el hidrotratamiento se realiza en presencia de hidrógeno a una temperatura de 250-400 °C y a una presión de entre 1-15 MPa (10-150 bar), donde el WHSV está en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹ y a un flujo de H₂ de 500-2100 NI H₂/l de alimentación.

Una corriente secundaria de producto **(112)** que contiene parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(102)** se extrae entre la primera y la segunda zonas catalíticas. El primer efluente hidrotratado puede recogerse, por ejemplo, en una bandeja que tiene uno o más vertederos o chimeneas de desbordamiento para permitir que el gas efluente (figura 1, g) pase aguas abajo a la segunda zona catalítica. **(105)** y para permitir que el rebose (figura 1, l) del primer efluente hidrotratado pase aguas abajo a la segunda zona catalítica.

Una corriente secundaria producto de producto **(112)** que contiene un componente líquido y opcionalmente un componente gaseoso puede retirarse entre la primera zona catalítica y la segunda zona catalítica. El componente líquido de la corriente secundaria contiene ≥99 % en peso de hidrocarburos y ≤1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente ≤0,4 ppm en peso de nitrógeno, tales como nitrógeno ≤0,3 ppm en peso (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental.

La corriente secundaria producto **(112)** puede estar sujeta, por ejemplo, a uno o más separadores de alta o baja presión, que en la técnica se sabe que pueden separar la corriente secundaria producto **(112)** en una fracción líquida y una fracción gaseosa. La etapa de separación puede ser en su totalidad una etapa de separación a alta temperatura, donde la corriente secundaria producto **(112)** no se enfría activamente. No enfriar la corriente secundaria producto **(112)** es beneficioso desde el punto de vista de que se requiere menos calentamiento en las siguientes etapas, tal como, por ejemplo, una etapa de isomerización.

La etapa de separación **(114)** puede ser un extractor, que utiliza un gas, generalmente hidrógeno, para eliminar impurezas en la corriente secundaria producto **(112)** o el componente líquido de la corriente secundaria producto. **(112)**. El hidrógeno se utiliza habitualmente como gas de extracción, porque la etapa de extracción sirve para eliminar impurezas y también para garantizar que una cierta cantidad de hidrógeno se disuelva en el componente líquido de la corriente secundaria **(112)** y/o la corriente secundaria de líquido extraída **(115)**, lo cual es beneficioso si estos líquidos se llevan, por ejemplo, a una etapa de hidroisomerización, tal como el reactor de isomerización **(103)**. El contenido de nitrógeno del componente líquido de la corriente secundaria producto **(112)** así como la corriente secundaria de líquido extraído **(115)**, si se utiliza extracción, es menor que el contenido de nitrógeno del segundo líquido hidrotratado **(108)**.

- 5 En consecuencia, la corriente secundaria producto **(112)** desde la primera zona catalítica **(102)** se puede extraer con un gas de extracción (por ejemplo, hidrógeno) sometido a una etapa de extracción **(114)**, provocando que la corriente secundaria del líquido extraído **(115)** tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno (el límite de detección conforme a ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental.
- 10 Es beneficioso utilizar una etapa de extracción que utiliza hidrógeno para eliminar impurezas y garantizar que una cierta cantidad de hidrógeno se disuelva en la fase líquida, como se ha explicado anteriormente. Una etapa de extracción es particularmente útil, cuando se llevan los líquidos a, por ejemplo, una etapa de hidroisomerización, tal como el reactor de isomerización **(103)**.
- 15 La corriente secundaria producto **(112)** puede usarse como un producto propio o puede refinarse aún más mediante isomerización.
- 20 La corriente secundaria producto **(112)** puede isomerizarse en un reactor de isomerización **(103)** que comprende al menos una zona catalítica, en donde la corriente secundaria producto **(112)** y un gas rico en hidrógeno **(120)**, de modo que el gas rico en hidrógeno puede contener ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura de entrada y una presión que provoca al menos una hidroisomerización para producir un efluente isomerizado. **(116)**.
- 25 Un gas rico en hidrógeno **(120)** también es necesario para realizar la hidroxigenación (HDO) y la hidrodensnitrificación (HDN) en la primera y segunda zonas del catalizador. **(102, 105)** como se ha explicado anteriormente, aunque también en el reactor de isomerización **(103)**.
- 30 El gas rico en hidrógeno puede ser, por ejemplo, un exceso de hidrógeno procedente del proceso **(123, 118)** que ha sido purificado mediante una o más etapas de purificación **(122)**, como por ejemplo la separación **(122)** en una fracción gaseosa **(123)** que comprende agua, amoníaco y otras sustancias ligeras seguidas de lavado con aminas y/o separación con membranas. La pureza del gas rico en hidrógeno utilizado en el reactor de isomerización es importante.
- 35 El gas rico en hidrógeno utilizado para el reactor de isomerización tiene una pureza del 95 % o superior. Ya que se pretende reducir en la medida de lo posible el riesgo de envenenamiento de la(s) zona(s) catalítica(s) del reactor de isomerización. En consecuencia, el gas rico en hidrógeno utilizado para el segundo reactor de hidrot ratamiento idealmente tiene muy poco o ningún nitrógeno reactivo, tal como amoníaco.
- 40 El gas rico en hidrógeno **(120)** utilizado en el reactor de isomerización **(103)** por lo tanto, puede contener ≤ 1 ppm (mol/mol) de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental. El gas rico en hidrógeno puede ser el exceso de gas hidrógeno que ha sido purificado, el llamado reciclaje de hidrógeno, si tiene una calidad suficiente. El gas rico en hidrógeno también puede ser hidrógeno fresco, que aún no se ha utilizado en el proceso y puede ser una mezcla del hidrógeno reciclado e hidrógeno fresco.
- 45 Como apreciará el experto en la materia, cuando se hace referencia a impurezas de nitrógeno, está destinado a cubrir las impurezas de nitrógeno, que en las condiciones de hidrot ratamiento o hidroisomerización se puede considerar que reaccionan para formar nuevos enlaces, es decir nitrógeno no inerte o reactivo. Por ejemplo, el nitrógeno que es capaz de incorporarse a los productos e intermedios de la presente invención, tales como el primer o segundo efluente de hidrot ratamiento, o el primer efluente de isomerización, se consideran impurezas de nitrógeno según la presente invención. No se pretende incluir al gas nitrógeno (N₂) en el término impurezas de nitrógeno, como se utiliza en la presente invención. La impureza de azufre, si hay, también debe ser baja, cuando el catalizador de isomerización comprende un catalizador de metal noble, tal como un catalizador que contiene Pd o Pt.
- 50 El reactor de isomerización **(103)** es un recipiente que puede albergar la al menos una zona catalítica. En la presente invención resulta muy adecuado un reactor de lecho percolador. Un reactor de lecho percolador implica el movimiento descendente de la alimentación mientras se pone en contacto con hidrógeno en forma paralela o contracorriente. Un ejemplo de reactor de lecho percolador es un reactor adiabático de lecho percolador.
- 55 El reactor de isomerización **(103)** comprende al menos una zona catalítica. Una zona catalítica de este tipo puede ser, en su forma más simple, un lecho fijo de partículas de catalizador. También pueden ser múltiples lechos fijos que tienen partículas de catalizador iguales o diferentes o pueden ser varias capas de partículas de catalizador de diferente actividad y/o composición. El reactor de isomerización **(103)** puede tener una única zona catalítica.
- 60 El componente líquido de la corriente secundaria **(112)** o la corriente secundaria extraída **(115)** se introduce junto con un gas rico en hidrógeno **(120)** en un reactor de isomerización **(103)** donde entra en contacto con al menos una zona catalítica, a una temperatura de entrada y una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un efluente de isomerización **(116)**, hasta un punto en el que la parte líquida **(119)** del efluente isomerizado **(116)** contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento en hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con el segundo líquido hidrot ratado.
- 65

Hay muchas combinaciones diferentes de temperaturas y presiones de entrada, lo que causaría hidroisomerización hasta el punto de que el efluente isomerizado (116) contenga ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con el segundo líquido hidrotratado.

- 5 Por ejemplo, la temperatura y presión de entrada del reactor de isomerización (103) pueden ser de 250-400 °C y 2-5 MPa (20-50 bar), tal como 280-370 °C y 2-5 MPa (20-50 bar) o 295-370 °C y 2-5 MPa (20-50 bar).

10 Las zonas catalíticas del primer reactor de isomerización pueden comprender uno o más catalizadores que comprenden un metal del Grupo VIII sobre un soporte, donde el soporte puede seleccionarse entre sílice, alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro, circonia, que puede usarse en solitario o como una mezcla. Por ejemplo, el soporte puede ser sílice y/o alúmina. El metal del Grupo VIII puede ser, por ejemplo, Pd o Pt. Además, el uno o más catalizadores pueden comprender además un tamiz molecular, tal como una zeolita.

15 El reactor de isomerización (103) puede funcionar en un WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 150-800 NI H₂/l de alimentación, por ejemplo, 0,5-1 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 300-500 NI H₂/l de alimentación.

20 El experto sabe cómo manipular las condiciones anteriores para obtener un grado de hidroisomerización en donde la parte líquida (119) del primer efluente de isomerización (116), contiene más hidrocarburos ramificados en comparación con el componente líquido de la corriente secundaria producto (112). Por ejemplo hasta tal punto que la parte líquida (119) del primer efluente de isomerización (116) contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con el segundo líquido hidrotratado.

25 El primer líquido isomerizado también puede haberse isomerizado hasta tal punto que la proporción de iso-n-parafina sea superior a 1, tal como de 5 a 30 o de 15-30.

30 El grado de isomerización a menudo se mide como la diferencia entre el punto de turbidez de la alimentación y el producto, aquí entre el componente líquido de la corriente secundaria producto (112) y la parte líquida (119) del efluente de isomerización, donde una magnitud de la disminución en el punto de turbidez determina lo extensa que ha sido la hidroisomerización. En consecuencia, el primer líquido isomerizado puede isomerizarse hasta tal punto que la disminución del punto de turbidez desde el segundo líquido hidrotratado y hasta la parte líquida (119) del primer efluente de isomerización es de 10 °C o más.

35 Normalmente se considera que cuanto más bajo sea el punto de turbidez, mejor, porque esto transmitiría buenas propiedades de flujo en frío. No obstante, durante las condiciones de hidroisomerización también se produce en cierta medida hidrocraqueo. En la técnica suele haber un punto en el que el hidrocraqueo se vuelve demasiado extenso como para que la pérdida de producto líquido supere el potencial de un punto de turbidez más bajo. El catalizador y cualquier impureza contenida en el mismo, así como las condiciones para la hidroisomerización se encuentran entre los parámetros que pueden influir en el grado de hidroisomerización e hidrocraqueo. Se hace referencia al ejemplo comparativo 1 y al ejemplo 1, donde se puede observar que la impureza de nitrógeno antes de entrar en el reactor de isomerización es mucho mayor en el ejemplo comparativo 1 (0,6-2,9 ppm en peso) en comparación con el ejemplo 1 (<0,3 ppm en peso). Esta diferencia en el contenido de nitrógeno del reactor de isomerización influye no sólo en el rendimiento del corte de combustible específico, pero también influye significativamente en las propiedades de flujo en frío del mismo.

45 Por ejemplo, la corriente secundaria puede estar sujeta a una etapa de extracción (114), donde la corriente secundaria (116) extrae con un gas de extracción (H₂), haciendo que la corriente secundaria extraída (115) tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno (la detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental y una cantidad menor de nitrógeno en comparación con la corriente secundaria (116); puede someterse a una etapa de isomerización de esta corriente secundaria extraída (115) en un reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en donde la corriente secundaria extraída (115) y un gas rico en hidrógeno (120) tienen, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno (detección conforme a ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura y una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116);
 50 donde el efluente isomerizado del reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación, donde el efluente isomerizado se separa en una fracción gaseosa y un líquido isomerizado, donde el primer líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con la corriente secundaria extraída (115).

60 Las condiciones de reacción más generales para la etapa de isomerización pueden implicar un reactor de lecho percolador como reactor de isomerización, que comprende una zona de catalizador, comprendiendo la zona del catalizador un catalizador de hidrogenación soportado que comprende W o Pt o Pd, y una zeolita donde la hidroisomerización se realiza en presencia de hidrógeno a una temperatura de 295-370 °C y a una presión de entre 2-5 MPa (20-50 bar), donde el WHSV está en el intervalo de 0,5-1,5 h⁻¹ y a un flujo de H₂ de 150-800 NI de H₂/l de alimentación hasta tal punto que la disminución del punto de turbidez desde el segundo líquido hidrotratado y hasta la parte líquida (119) del efluente de la primera isomerización se reduce en 10 °C o más.

65

El efluente isomerizado (116) del reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación (117), donde el efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un líquido isomerizado (119).

La etapa de separación (117) puede ser, por ejemplo, uno o más separadores de alta o baja presión, que se sabe en la técnica que separan el efluente isomerizado (116) en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119). La etapa de separación (117) también puede ser destilación, aunque habitualmente resulta beneficioso separar la fracción gaseosa de la fracción líquida antes de la destilación.

Como se ha mencionado anteriormente, el primer líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con el segundo líquido hidrotratado.

El efluente isomerizado (116) o el líquido isomerizado (119) puede someterse a una etapa de destilación para producir una o más fracciones de producto. Esta destilación fraccionada es bien conocida en la técnica.

Concretamente, el proceso de la presente invención es beneficioso porque sorprendentemente se descubrió que las condiciones específicas dieron como resultado una gran fracción de combustible de aviación de alta calidad, véase el Ejemplo 1. La fracción de combustible de aviación contenía hidrocarburos C8-C16, en particular, la mayor parte del combustible de aviación contenía hidrocarburos C9-C12. La fracción de combustible de aviación también puede caracterizarse por el intervalo de destilación, por ejemplo, que tenga un intervalo de destilación entre 150 y 250 °C.

El líquido isomerizado puede separarse en al menos un combustible de aviación que tenga un punto de turbidez de -25 °C o menor, tal como -30 °C o menor, por ejemplo -40 °C o menor, tal como -47 °C o inferior.

La **Figura 1** describe la alimentación de materia prima de hidrocarburos oxigenados. (104) mezclado con gas rico en hidrógeno (120) y agente diluyente de hidrocarburos (126) en forma de reciclado del producto a la segunda zona catalítica (105) de un reactor de hidrotratamiento (101) que comprende una primera zona catalítica (102) aguas arriba de una segunda zona catalítica (105). El segundo efluente hidrotratado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un segundo líquido hidrotratado (108) en el separador (107). La fracción gaseosa (121) puede evaporarse nuevamente a una temperatura más baja para obtener una fracción gaseosa. (123), fracción rica en agua (125) y fracción rica en hidrocarburos (124) en el separador (122). El primer líquido hidrotratado (108) se puede calentar (109, 111) y recomprimir (110) y mezclar con gas rico en hidrógeno (120) para formar la alimentación para la primera zona catalítica (102) que comprende, donde se provoca una hidroxigenación e hidroxigenación para obtener un primer efluente de hidrotratamiento, de donde se puede retirar una corriente secundaria producto (112). La corriente secundaria producto (112) extrae con gas rico en hidrógeno (120) en el extractor (114) para formar un líquido hidrotratado despojado (115), que se mezcla con gas rico en hidrógeno (120) y se alimenta a un reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, donde el líquido hidrotratado extraído (115) se isomeriza para obtener un efluente isomerizado (116), que se separa en una fracción gaseosa (118) y un líquido isomerizado (119) en el separador (117). La disposición específica hace un uso eficiente del hidrógeno fresco para el pulido en la primera zona catalítica, proporcionando un producto de hidrocarburo pulido rico en hidrógeno disuelto, donde parte de dicho producto (figura1, l (desbordamiento de líquido)) y el exceso de gas hidrógeno (figura1, g) se pueden usar como diluyente de hidrocarburos e hidrógeno de reposición en el hidrotratamiento aguas abajo en la segunda zona catalítica, y/ o retirar como una corriente secundaria producto (112) entre el lecho de pulido y de hidrotratamiento e isomerizar en un reactor de isomerización.

La **Figura 2** es una configuración de reactor comparativa a la que se hace referencia en el ejemplo comparativo 1 y en la tabla 7. Es similar a la figura 1, pero omite el segundo reactor de hidrotratamiento. La Figura 2 describe la alimentación de materia prima de hidrocarburos oxigenados. (204) mezclada con gas rico en hidrógeno (220) y agente diluyente de hidrocarburos (226) a un primer reactor de hidrotratamiento (201) que comprende al menos una zona catalítica (205). El primer efluente hidrotratado (206) se separa en una fracción gaseosa (221) y un primer líquido hidrotratado (208) en el separador (207). La fracción gaseosa (221) puede evaporarse nuevamente a una temperatura más baja para obtener una fracción gaseosa. (223), fracción rica en agua (225) y fracción rica en hidrocarburos (224) en el separador (222). El primer líquido hidrotratado (208) se extrae con gas rico en hidrógeno (220) en el extractor (214) para formar un líquido hidrotratado extraído (215), que se mezcla con gas rico en hidrógeno (220) y se alimenta a un primer reactor de isomerización (203) que comprende al menos una zona catalítica, donde el líquido hidrotratado despojado (215) se isomeriza para obtener un primer efluente isomerizado (216), que se separa en una fracción gaseosa (218) y un primer líquido isomerizado (219) en separador (217).

La **Figura 3** es una configuración de reactor comparativa a la que se hace referencia en el ejemplo comparativo 2 y en la tabla 7. Es similar a la figura 1, pero no incluye una etapa de separación entre el primer y segundo reactor de hidrotratamiento. La Figura 3 describe la alimentación de materia prima de hidrocarburos oxigenados. (304) mezclada con gas rico en hidrógeno (320) y agente diluyente de hidrocarburos (326) en forma de reciclado del producto a un primer reactor de hidrotratamiento (301) que comprende al menos una zona catalítica (305). El primer efluente hidrotratado (306) se mezcla con gas rico en hidrógeno (320) para formar la alimentación para el segundo reactor de hidrotratamiento (302) que comprende al menos una zona catalítica, donde se provoca que la hidroxigenación y la hidroxigenación obtenga un segundo efluente de hidrotratamiento (330), que se separa en una fracción gaseosa (321) y un segundo líquido de hidrotratamiento (312) en el separador (307). La fracción gaseosa (321) puede

evaporarse nuevamente a una temperatura más baja para obtener una fracción gaseosa (323), fracción rica en agua (325) y fracción rica en hidrocarburos (324) en el separador (322). El segundo líquido hidrotratado (312) se extrae con gas rico en hidrógeno (320) en el extractor (314) para formar un líquido hidrotratado extraído (315), que se mezcla con gas rico en hidrógeno (320) y se alimenta a un primer reactor de isomerización (303) que comprende al menos una zona catalítica, donde el líquido hidrotratado despojado (315) se isomeriza para obtener un primer efluente isomerizado (316), que se separa en una fracción gaseosa (318) y un primer líquido isomerizado (319) en separador (317).

Cuando se describen las realizaciones de la presente invención, no se han descrito explícitamente las combinaciones y permutaciones de todas las posibles realizaciones. No obstante, el simple hecho de que ciertas medidas se indiquen en diferentes reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes o se describan en diferentes realizaciones, no indica que una combinación de estas medidas no pueda usarse ventajosamente. La presente invención contempla todas las posibles combinaciones y permutaciones de las realizaciones descritas.

Las expresiones "que comprende/n", "comprenden" y "comprende" en el presente documento los autores de la invención pretenden que sea opcionalmente sustituibles con las expresiones "que consiste/n en", "consistir en" y "consiste en", respectivamente, en cada caso.

Ejemplos

Ejemplo 1.

Se usó material de desecho de baja calidad procedente de residuos de grasa animal extraída que contienen sebo de vacuno, manteca de cerdo y grasa de pollo, como materia prima para el procesamiento de combustibles renovables. La materia prima se purificó mediante pretratamiento mediante blanqueo antes de dirigirla a un proceso de hidrotratamiento. La Tabla 1 muestra la distribución del número de carbonos de la materia prima de grasa animal de baja calidad utilizada antes del pretratamiento medida por GC de acuerdo con la norma ISO 15304M.

Tabla 1. La distribución del número de carbonos de la materia prima de grasa animal de baja calidad antes del pretratamiento analizada por GC.

Distribución de ácidos grasos	% en peso	Distribución de ácidos grasos	% en peso
C14:0	2,32	C18:2	4,68
C14:1	0,36	C18:3	0,59
C15:0	0,17	C19:0	0,28
C16:0	25,47	C19:1	0,14
C16:1	2,29	C20:0	0,27
C16:2	0,1	C20:1	0,57
C16:3	1,68	C20:2	0,17
C17:0	0,48	C20:3	0
C17:1	0	C22:0	0,04
C18:0	23,55	desconocido	1,9
		TOTAL	100

Tabla 2. Propiedades de la materia prima antes del pretratamiento

Método	Propiedad	Residuos de grasa animal
EN ISO 12185	Densidad 15 °C	913,4 kg/m ³
EN ISO 12185	Densidad 50 °C	883,4 kg/m ³
EN ISO 20846	Azufre	71,5 ppm
ASTM D4629/D5762	Nitrógeno	1120 ppm
ASTM D2710	Índice de bromo	24 g/100 g
ISO 3961	Índice de yodo	58
ASTM D3242	Ácidos grasos libres (TAN)	1,00 mg de KOH/g
ENISO12937	Agua	0,05 %

Tabla 3. Análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) en los componentes de la materia prima antes del pretratamiento.

Componente	Cantidad (% en peso)
Oligómeros	0,4
Triglicéridos	75,3
Diglicéridos	15,4
Monoglicéridos	0,4
Ácidos carboxílicos	11,1

La materia prima se pretrató mediante blanqueo antes de usarla como materia prima para el procesamiento de hidrotratamiento, mediante lo cual la cantidad de nitrógeno calculada como nitrógeno elemental total se redujo a 1000 ppm en peso, que era, por lo tanto, el nivel de impureza de nitrógeno de la corriente de alimentación al introducirla al procesamiento de hidrotratamiento (véase la entrada "Contenido de N en la alimentación al HDO" en la tabla 4).

La materia prima a procesar mediante hidrotratamiento contenía impurezas de nitrógeno, inorgánico y orgánico, estando las impurezas orgánicas principalmente en forma de compuestos nitrogenados orgánicos, tales como amidas y aminas, que se analizaron a partir de la alimentación. La cantidad de impurezas metálicas, tales como Ca, Co, Fe, Mg, Mn, Ni y Zn, eran inferiores a 1 ppm en peso, que era el límite de precisión de detección del análisis para la determinación de PIC específica utilizada. Igualmente, la cantidad de impurezas de Al y Na fue inferior a 2 ppm en peso y el contenido de P fue inferior a 1 ppm en peso.

Para ilustrar la invención con varias cantidades de nitrógeno, esta materia prima pretratada se mezcló con aceite de palma que tenía un contenido de nitrógeno de 18 ppm en peso para obtener seis concentraciones diferentes de nitrógeno (25, 75, 150, 300, 500, 1000 ppm en peso) utilizadas en los experimentos 1-6 de este ejemplo.

Las materias primas pretratadas que contenían diversas cantidades de nitrógeno (alimentación fresca) se introdujeron en seis series separadas en un reactor de lecho percolador de lecho fijo de hidrodesoxigenación (HDO) configurado según la figura 1. La reacción de HDO se llevó a cabo en presencia de un lecho catalítico (**105**) que contiene 45000 kg de NiMo sulfurado sobre un soporte de alúmina (catalizador nuevo que tiene una actividad HDO relativa en comparación con la actividad del catalizador HDO nuevo), bajo una presión de 5 MPa (50 bar), una velocidad de alimentación al reactor HDO de 48000 kg/h, una velocidad de alimentación total WHSV de 1,1 h⁻¹ para lecho de catalizador (**105**), en un flujo de H₂ de aproximadamente 500 NI H₂/l de alimentación, y a una temperatura de reacción de aproximadamente 309 °C medida en la entrada del reactor HDO (T_{EN}), dando como resultado una temperatura de aproximadamente 340 °C en la salida del reactor HDO (T_{FUERA}). La alimentación de hidrógeno fresco al reactor fue de 28700 m³/h (NTP) y el volumen de alimentación de residuos de grasa animal de baja calidad fue de 57 m³/h. El producto HDO líquido se recicló como agente diluyente (**126**) y la relación entre el producto reciclado y la alimentación fresca fue de aproximadamente 6:1.

El efluente del reactor HDO se separó en una fase líquida y gaseosa en un separador de alta temperatura antes de ser alimentado al lecho de pulido (**102**), ubicado aguas arriba del lecho de HDO. El lecho de pulido es un lecho fijo que contiene el mismo catalizador de NiMo sulfurado sobre soporte de alúmina que el lecho de HDO (un catalizador nuevo que tiene una actividad de HDO relativa en comparación con la actividad del catalizador de HDO nuevo), donde la cantidad del material catalizador fue 15000 kg. El lecho de pulido se hizo funcionar bajo una presión de 5 MPa (50 bar), con una velocidad de alimentación WHSV de aproximadamente 8,2 h⁻¹ cuando se calcula en función de la alimentación líquida total y la temperatura de entrada del lecho de pulido (T_{EN}) era de aproximadamente 340 °C, es decir, 31 °C más que la temperatura de entrada del HDO. La cantidad de hidrógeno utilizada fue aproximadamente el 25 % en volumen de la cantidad de hidrógeno utilizada en el lecho catalítico de HDO.

La Tabla 4 muestra los resultados de los ciclos de prueba (ciclos 1-6) con una configuración como se muestra en la figura 1, tal como se ha descrito anteriormente, donde se utiliza un reactor HDO combinado y un lecho de pulido, donde los subproductos gaseosos, incluidos los compuestos que contienen nitrógeno, se eliminan entre los dos lechos. Como es evidente a partir de la tabla 4, el contenido de nitrógeno después de la etapa de pulido se puede mantener bajo a pesar de los contenidos muy altos de nitrógeno de la alimentación fresca. La baja cantidad de nitrógeno es deseable en un producto por varias razones, en particular porque las bajas cantidades de nitrógeno influyen en la reacción de isomerización, provocando así mejores propiedades de flujo en frío en condiciones de isomerización idénticas en comparación con un producto que tiene una mayor cantidad de nitrógeno antes de la isomerización (datos no mostrados).

El contenido de nitrógeno puede reducirse a ≤ 0,4 ppm en peso modificando las condiciones de procesamiento, en particular aumentando la temperatura de procesamiento del lecho de pulido. La impureza de nitrógeno final fue ≤ 0,3 ppm en peso en todas las series (1-6). El aumento de la temperatura en el lecho de HDO normalmente conduce a reacciones incontrolables que causan malas propiedades en frío en el producto isomerizado final. Después de la hidrodesoxigenación y el pulido, el efluente parafínico líquido final se hidroisomerizó en un reactor de isomerización. La isomerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en presencia de un catalizador de Pt-SAPO a una presión de 4 MPa (40 bar), con WHSV de 1,5 h⁻¹ y a una temperatura de reacción de 328 °C. La relación entre el hidrógeno y la alimentación fue de 300 litros normales de H₂ por litro de alimentación.

El bajísimo contenido de nitrógeno de todos los experimentos dio lugar a productos con excelentes propiedades en frío. Después de la isomerización y separación por destilación se obtuvo un corte de combustible de aviación que tenía una temperatura de corte T10 (°C) de 185 a 205, una temperatura de corte T90 (°C) de 270 a 295 °C y un punto de ebullición final (°C) de 275 a 300 °C, cumpliendo con la norma ASTM D7566 (2016), especificación del anexo A2, que tiene una densidad inferior a 772 kg/m³ (medido conforme a la norma ASTM 4052 (2018)) y un punto de congelación inferior a -40 °C (medido según IP529). El componente de combustible de aviación obtenido tiene además un punto de turbidez inferior a -30 °C (determinado conforme a la norma ASTM D5771 (2017)) con un rendimiento excelente de aproximadamente 60 % en peso.

Tabla 4. Reactor HDO y lecho de pulido - catalizador nuevo - Figura 1

		Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Análisis 6
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al lecho de pulido (127)	% en peso	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de isomerización (115)	% en peso	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Contenido de N en la alimentación en el HDO (104)	ppm en p	25	75	150	300	500	1000
Contenido de N en la alimentación de HDO diluido 1:6 con reciclado de HDO	ppm en p	5	15	28	56	92	183
Contenido de N en el efluente líquido del lecho catalítico de HDO antes de entrar en el lecho catalítico de pulido (108)	ppm en p	3	7	13	25	42	81
Contenido de N antes de entrar en el reactor de isomerización. (115)	ppm en p	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Índice de bromo (115)	mg/100 g	<20	<20	<20	<20	<20	<20

Ejemplo comparativo 1

5

Se probó una configuración de reactor según la figura 2 como alternativa para eliminar eficazmente las impurezas de oxígeno y nitrógeno no deseadas. En la configuración de la figura 2, se aplicó la misma composición de alimentación que en el ejemplo 1 y se usaron esencialmente las mismas condiciones operativas (temperatura, presión, catalizadores, etc.) como en el ejemplo 1, con la excepción de que en esta configuración del reactor no había lecho de pulido (102) aguas abajo del reactor HDO. Más bien, en este ejemplo, toda la cantidad de catalizador nuevo (60.000 kg) estaba en un único reactor de HDO. La reacción de HDO se llevó a cabo bajo una presión de 5 MPa (50 bar), una velocidad de alimentación al reactor HDO de 48000 kg/h, una velocidad de alimentación total WHSV de 0,8 h⁻¹, a un flujo de H₂ de aproximadamente 590 NI H₂/l de alimentación, y a una temperatura de reacción de aproximadamente 308 °C medida en la entrada del reactor HDO (T_{EN}), dando como resultado una temperatura de aproximadamente 340 °C en la salida del reactor HDO (T_{FUERA}). La alimentación de hidrógeno fresco al reactor fue de 33400 m³/h (NTP) y el volumen de alimentación de residuos de grasa animal de baja calidad fue de 57 m³/h. El producto de HDO líquido se recicló como agente diluyente y la proporción del producto reciclado con respecto a la alimentación fresca fue de aproximadamente 6:1.

10

15

20

La Tabla 5 muestra los resultados de los análisis en un solo reactor HDO como se muestra en la figura 2, donde los subproductos gaseosos, incluidos los compuestos que contienen nitrógeno, se eliminan después del reactor de HDO antes de ingresar el efluente parafínico líquido a la etapa de isomerización.

25

Tal como se puede observar a partir de la Tabla 5, el contenido de nitrógeno antes del reactor de isomerización de todos los análisis (7-12) fue mayor en comparación con el contenido de nitrógeno en el ejemplo 1. Se usó la misma cantidad de catalizador en el ejemplo comparativo 1 en comparación con el ejemplo 1, pero ahora dentro de un solo reactor. Esta comparación muestra que un solo reactor no es capaz de eliminar el nitrógeno en una manera tan eficiente como en el caso de dividir el volumen del catalizador en dos reactores separados y eliminar la fase gaseosa entre estos dos reactores.

30

El mayor contenido de nitrógeno en la alimentación condujo inevitablemente a un aumento de nitrógeno en la corriente de efluente parafínico líquido final para la isomerización, dando como resultado propiedades en frío y rendimiento peores para el componente de combustible de aviación recuperado de la destilación de separación después de la isomerización. Se obtuvo un punto de turbidez de aproximadamente -10 °C con un rendimiento de combustible de aviación del 5 % en peso en la prueba 12, donde el contenido inicial de nitrógeno era de 1000 ppm.

35

Tabla 5. Solo reactor HDO único - catalizador nuevo - Figura 2

		Análisis 7	Análisis 8	Análisis 9	Análisis 10	Análisis 11	Análisis 12
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de isomerización (215)	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Contenido de N en la alimentación en el HDO (204)	ppm	25	75	150	300	500	1000

(continuación)

		Análisis 7	Análisis 8	Análisis 9	Análisis 10	Análisis 11	Análisis 12
Contenido de N en la alimentación de HDO diluido 1:6 con reciclado de HDO	ppm en p	5	14	28	55	90	180
Contenido de N en efluente líquido (208)	ppm	2,5	6,8	13	25	42	83
Contenido de N antes del reactor de isomerización (215)	ppm	0,6	0,9	1,1	1,5	2,0	2,9
Índice de bromo (215)	mg/100 g	87	113	134	159	183	219

Ejemplo comparativo 2

5 Una configuración de reacción como se muestra en la figura 3, por lo demás similar al ejemplo 1 con las excepciones de que se usaron dos reactores HDO en serie y que no hubo eliminación de gas después del primer reactor HDO antes de introducir la alimentación. **(306)** en el segundo reactor HDO **(302)** aguas abajo del primer reactor HDO **(301)**. Se instaló un lecho de catalizador similar al lecho de pulido de la figura 1 dentro del segundo reactor de HDO **(302)**. El efluente parafínico líquido **(306)** desde el primer reactor de HDO se dirigió directamente al segundo reactor de HDO, es decir, sin eliminación de los subproductos gaseosos, incluidos los compuestos que contienen nitrógeno, después del primer reactor de HDO antes de introducir el efluente parafínico líquido en el segundo reactor de HDO. La corriente final de efluente parafínico líquido **(312)** obtenido después del segundo reactor HDO **(302)** se dirigió al extractor **(314)** para la eliminación de las impurezas gaseosas y posteriormente al reactor de isomerización. Los catalizadores y las condiciones de reacción fueron los mismos que en el ejemplo 1.

15 Esta configuración del reactor era similar a la configuración del reactor de la técnica anterior descrita en el documento US 2011/0094149 A1.

20 Tal como se puede observar a partir de la Tabla 6, el contenido de nitrógeno de todas las series (13-18) provocó contenidos de nitrógeno mucho más altos en comparación con los contenidos de nitrógeno en el ejemplo 1.

25 Se encontró que la configuración según la figura 3 era capaz de reducir las cantidades más bajas de impurezas de nitrógeno, a menores cantidades de contenido de nitrógeno en la alimentación inicial, por ejemplo, aproximadamente 25 ppm de nitrógeno o menos. No obstante, cuando la cantidad de nitrógeno aumenta a 150 ppm o más en la alimentación nueva, el nitrógeno restante después de la HDO y el pulido se aumentó a un valor de 0,8 ppm o superior. El aumento del contenido de nitrógeno en la isomerización dio como resultado propiedades en frío y rendimiento peores para el componente de combustible de aviación recuperado de la destilación de separación después de la isomerización, se obtuvo un punto de turbidez de aproximadamente -15 °C con un rendimiento de combustible de aviación del 10 % en peso en el análisis 18, donde el contenido inicial de nitrógeno era de 1000 ppm.

30 *Tabla 6 - dos reactores HDO - catalizador nuevo - Figura 3*

		Análisis 13	Análisis 14	Análisis 15	Análisis 16	Análisis 17	Análisis 18
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al segundo reactor HDO (fase líquida)	%	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de isomerización (315)	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Contenido de N en la alimentación en el HDO (304)	ppm en p	25	75	150	300	500	1000
Contenido de N en la alimentación de HDO diluido 1:6 con reciclado de HDO	ppm en p	5	14	27	53	88	198
Contenido de N antes de entrar en el pulido	ppm en p	4,4	13	25	50	83	166
Contenido de N antes de entrar en el reactor de isomerización. (315)	ppm en p	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,3
Índice de bromo (315)	mg/100 g	79	103	120	143	165	198

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburo oxigenado que tiene una impureza de nitrógeno de 10 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, que comprende:

- un reactor de hidrotratamiento **(101)** que comprende una primera zona catalítica **(102)** dispuesta encima de una segunda zona catalítica **(105)**, en donde una corriente de entrada de hidrotratamiento que comprende la materia prima de hidrocarburo oxigenado **(104)**, un gas rico en hidrógeno **(120)** y opcionalmente un agente diluyente de reciclaje de producto **(108, 126)**, se introduce en la segunda zona catalítica **(105)** en una entrada entre la primera **(102)** y la segunda zona catalítica **(105)**, donde se mezcla con parte de un primer efluente hidrotratado procedente de la primera zona catalítica, en donde dicha parte de dicho primer efluente hidrotratado comprende hidrocarburos líquidos con hidrógeno disuelto, donde la segunda zona catalítica funciona a una temperatura y una presión que causan al menos hidredesoxigenación e hidredesnitrificación hasta un punto en el que un segundo efluente hidrotratado **(106)** de la segunda zona catalítica **(105)** del reactor de hidrotratamiento contiene principalmente hidrocarburos, y en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos;

- el segundo efluente hidrotratado procedente de la segunda zona catalítica del reactor de hidrotratamiento se somete a una etapa de separación **(107)** donde al menos parte del segundo efluente hidrotratado **(106)** se separa en una fracción gaseosa **(121)** y un líquido hidrotratado **(108)**, donde el líquido hidrotratado contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos y > 1 ppm en peso de nitrógeno;

- al menos parte del líquido hidrotratado **(108)** y un gas rico en hidrógeno **(120)** se introduce en el reactor de hidrotratamiento **(101)** a la primera zona catalítica **(102)**, a una temperatura de entrada que es superior a la temperatura de entrada en la segunda zona de catalizador del reactor de hidrotratamiento y a una presión que provoca hidredesoxigenación e hidredesnitrificación;

- una corriente secundaria producto **(112)** que contiene parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(102)** se saca entre la primera y la segunda zona catalítica, conteniendo la corriente secundaria producto **(112)** un componente líquido y un componente gaseoso y donde el componente líquido de la corriente secundaria contiene ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y ≤ 1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental;

- opcionalmente isomerizar la corriente secundaria en un reactor de isomerización **(103)** que comprende al menos una zona catalítica, en la que la corriente secundaria producto **(112)** y un gas rico en hidrógeno **(120)**, el gas rico en hidrógeno que contiene ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura de entrada y una presión que provoca al menos una hidroisomerización para producir un efluente isomerizado **(116)**;

- el efluente isomerizado procedente del reactor de isomerización se somete a una etapa de separación **(117)**, donde el efluente isomerizado **(116)** se separa en una fracción gaseosa **(118)** y un líquido isomerizado **(119)**, donde el líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados, y/o un aumento de hidrocarburos ramificados de ≥ 30 % en peso en comparación con el segundo líquido hidrotratado,

en donde parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(102)** calienta la corriente de entrada de hidrotratamiento, y

en donde la temperatura y presión de entrada de la segunda zona de catalizador **(105)** es de 200-400 °C y de 1-15 MPa (10-150 bar), y

en donde la temperatura y presión de entrada de la primera zona de catalizador **(102)** es de 250-450 °C y de 1-15 MPa (10-150 bar).

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la corriente secundaria se somete a una etapa de extracción **(114)**, donde la corriente secundaria **(112)** se extrae con un gas de extracción (H_2), haciendo que la corriente secundaria extraída **(115)** tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno y una menor cantidad de nitrógeno en comparación con la corriente secundaria **(116)**;

- isomerizar la corriente secundaria extraída **(115)** en un reactor de isomerización **(103)** que comprende al menos una zona catalítica, en donde la corriente secundaria extraída **(115)** y un gas rico en hidrógeno **(120)** que tiene ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura y una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización **(116)**;

- el efluente isomerizado del primer reactor de isomerización **(103)** se somete a una etapa de separación, donde el efluente isomerizado se separa en una fracción gaseosa y un líquido isomerizado, donde el primer líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados.

3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el líquido isomerizado se separa en al menos un combustible de aviación que tiene un punto de congelación de -40 °C o inferior, tal como -47 °C o inferior.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el enfriamiento se aplica durante la etapa de separación del segundo efluente hidrotratado **(106)** hasta el punto de que el segundo líquido hidrotratado **(108)** tiene una temperatura por debajo de la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento.

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde no se introduce un agente diluyente de hidrocarburo ni una materia prima de hidrocarburo oxigenado nuevo en la primera zona catalítica del reactor de hidrotratamiento **(102)**.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el grado de hidrodesoxigenación e hidrodesnitrificación en la segunda zona catalítica **(105)** se controla de tal manera que en la primera zona catalítica **(102)**, el aumento de temperatura entre la entrada de la primera zona catalítica y la salida de la primera zona catalítica no es superior a 10 °C.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la segunda zona catalítica **(105)** en el reactor de hidrotratamiento **(101)** tiene una actividad de hidrodesoxigenación menor que la primera zona catalítica **(102)** en el reactor de hidrotratamiento **(101)**.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas rico en hidrógeno **(120)** utilizado en la primera zona del catalizador **(102)** contiene ≤ 5 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura y presión de entrada de la segunda zona del catalizador **(105)** es 250-380 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 280-360 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la segunda zona catalítica del reactor de hidrotratamiento comprende uno o más catalizadores seleccionados entre metales de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos, preferentemente la segunda zona catalítica comprenden uno o más catalizador(es) seleccionados de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el reactor de hidrotratamiento **(101)** funciona en un WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 NI H₂/l de alimentación.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura y presión de entrada de la primera zona del catalizador **(102)** es de 300-430 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 330-410 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera zona catalítica del reactor de hidrotratamiento comprende uno o más catalizadores seleccionados entre metales de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos, preferentemente, la primera zona catalítica comprende uno o más catalizador(es) seleccionados de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.
14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura y presión de entrada del reactor de isomerización **(103)** es de 280-370 °C y 2-5 MPa (20-50 bar).
15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las zonas catalíticas del reactor de isomerización comprenden uno o más catalizadores que comprenden un metal del Grupo VIII sobre un soporte, donde el soporte se selecciona de sílice, alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro, circonia, que puede usarse en solitario o como una mezcla, preferentemente sílice y/o alúmina.
16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el uno o más catalizadores comprenden además un tamiz molecular, tal como una zeolita.
17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el reactor de isomerización **(103)** funciona en un WHSV en el intervalo de 0,5 a 1 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 300-500 NI H₂/l de alimentación.
18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el líquido isomerizado tiene una relación de iso-n-parafina superior a 1, tal como de 5 a 30 o de 15 a 30.
19. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima de hidrocarburo oxigenado tiene una impureza de nitrógeno de 300 ppm en peso o más, preferentemente 500 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental.
20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente de entrada del hidrotratamiento tiene una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso.
21. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo efluente

hidrotratado **(106)** de la segunda zona catalítica tiene una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso o más.

5 22. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la corriente secundaria producto **(112)** que contiene parte del primer efluente hidrotratado de la primera zona catalítica **(102)** que se saca entre la primera y la segunda zonas catalíticas, conteniendo la corriente secundaria producto **(112)** un componente líquido y un componente gaseoso y donde el componente líquido de la corriente secundaria contiene ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.

10 23. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima de hidrocarburo oxigenado puede contener 40 % en peso o más de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos.

24. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados puede seleccionarse entre aceites vegetales y grasas animales.

Figura 1

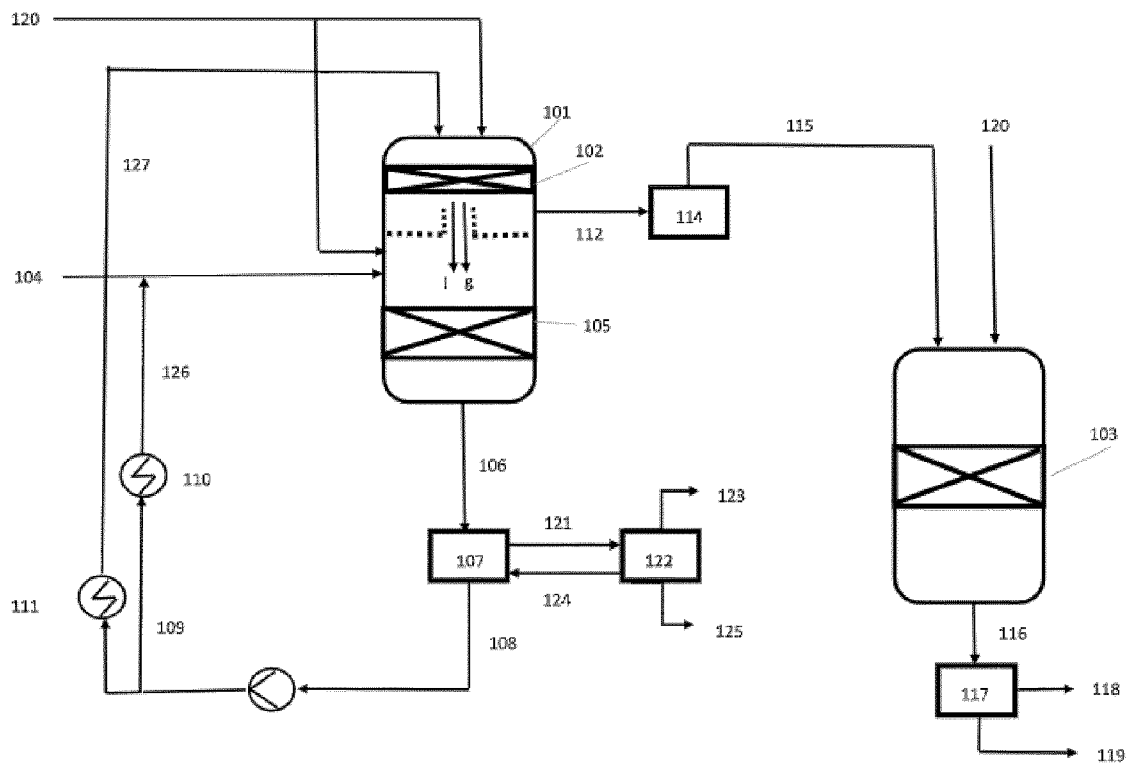


Figura 2

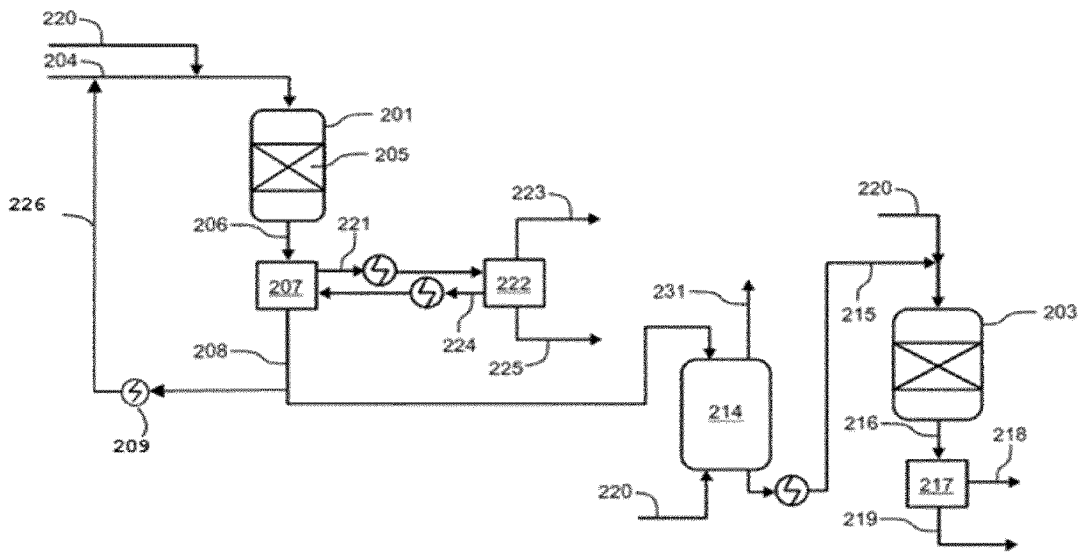


Figura 3

