

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 018 108**

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/EP2021/076884**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022 WO22069600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2021 E 21787326 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025 EP 4222234**

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:
14.05.2025

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.00%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

SUNTIO, VILLE;
VISURI, OLLI y
LINDQVIST, PETRI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 018 108 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 una impureza de nitrógeno de 500 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, y en particular al aumento de la calidad y la cantidad de combustible de aviación obtenido a partir de los mismos.

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 hidrotratamiento, que consumen hidrógeno.

15

El refinado 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 hidrotratamiento. Por lo tanto, generar, recuperar y adquirir hidrógeno para el hidrotratamiento del petróleo tiene un impacto significativo en los costes operativos de la refinería.

20

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

25

Durante el hidrotratamiento se producen una serie de reacciones en diversos grados dependiendo de la composición de la materia prima. Las reacciones de hidrotratamiento incluyen la hidrogenación de dobles enlaces, hidrodeshidrogenación (HDO), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrificación (HDN), hidrodesaromatización (HDAR), hidrocrackeo (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 hidrocrackeo que también se produce hasta cierto punto durante la hidroisomerización, si durante el hidrotratamiento no se desea reducir el peso molecular promedio de la alimentación. 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

40

Una de las impurezas comunes de la alimentación incluye nitrógeno, que son componentes bien conocidos del petróleo de origen fósil y renovable. En el petróleo crudo se han notificado contenidos promedio de 940 ppm en peso y contenidos de hasta 7500 ppm en peso (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 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 hidrotratamiento. Eliminar los compuestos nitrogenados solubles en agua mediante desgomado es sencillo. Sin embargo, 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

50

El documento US 2011/0094149 A1 (de IFP Energies Nouvelles) describe métodos de hidrotratamiento de alimentaciones 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 que la entrada, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrotratamiento, se utiliza directamente como reciclado para calentar la alimentación nueva 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 las alimentaciones procedentes de fuentes renovables generalmente contienen diversas impurezas, tal como una impureza de nitrógeno de generalmente 1-100 ppm, e incluso de hasta un 1 % en peso.

55

60

El documento US 2011/0094149 A1 reduce la cantidad de nitrógeno en los ejemplos a aproximadamente el 2 % de la cantidad original y no hidrotrata ninguna alimentación impura que tenga un contenido de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm.

65

El ejemplo comparativo 1 hidrotrata e isomeriza grasa animal que tiene un contenido de nitrógeno de aproximadamente

un 1 % en peso en las condiciones descritas en el documento US 2011/0094149 A1, demostrando que es posible hidrotratar alimentaciones impuras que tienen un contenido de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm. Sin embargo, el contenido de nitrógeno después de las etapas de hidrodesoxigenación es de aproximadamente 2-5 ppm y, después de la isomerización, el rendimiento del corte 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.

En consecuencia, existe la necesidad de procesos de hidrotratamiento adicionales que puedan hidrotratar eficazmente hidrocarburos oxigenados que tienen una impureza de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm y garantizar una baja cantidad de nitrógeno en el producto hidrotratado. De manera adicional, 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 tienen una impureza de nitrógeno fuera del intervalo general de 1-100 ppm. Existe la posibilidad de purificar aún más la alimentación antes de la hidrogenación para eliminar la mayor cantidad de nitrógeno posible. Sin embargo, aunque los métodos de purificación para eliminar el nitrógeno soluble en agua se implementan con facilidad, gran parte del contenido de nitrógeno en la grasa animal es soluble en aceite y mucho más difícil de eliminar.

El documento US 2012/184789 A1 describe un proceso para el hidroprocesamiento de materias primas no petroleras. El documento EP 3 702 432 A1 describe un proceso de producción de un combustible a partir de una alimentación renovable.

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 hidrotratado obtenido a partir de una alimentación de hidrocarburos oxigenados que contiene impurezas de nitrógeno por encima del intervalo general de 1-100 ppm, en particular en donde la calidad mejorada incluye al menos una baja cantidad de impurezas de nitrógeno en el producto. Para resolver el problema, la presente invención proporciona un proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburos oxigenados (por ejemplo, grasa animal), con una impureza de nitrógeno igual o superior a 150 ppm en peso, tal como de 300 ppm o 500 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, donde el proceso comprende dos reactores de hidrotratamiento (101, 102), donde el efluente del primer reactor de hidrotratamiento se purifica, y donde el efluente purificado del primer reactor de hidrotratamiento (108) se somete a hidrotratamiento a una temperatura más elevada en el segundo reactor de hidrotratamiento (102) y donde la alimentación al segundo reactor de hidrotratamiento no se mezcla con una materia prima oxigenada.

Específicamente, la invención se refiere a un proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburos oxigenados, que tiene una impureza de nitrógeno de 300 ppm en peso a 3000 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, que comprende:

un primer reactor de hidrotratamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105), en la que una corriente de entrada del hidrotratamiento que comprende la materia prima de hidrocarburos oxigenados (104), y opcionalmente un agente diluyente de hidrocarburos (126) se introduce en la zona catalítica junto con un gas rico en hidrógeno (120), a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos una hidrodesoxigenación y una hidrodesnitrificación hasta un punto en donde un primer efluente hidrotratado (106) del primer reactor de hidrotratamiento contiene principalmente hidrocarburos, y en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos;

- el primer efluente hidrotratado (106) procedente del primer reactor de hidrotratamiento se somete a una etapa de separación (107) donde al menos una parte del primer efluente hidrotratado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un primer líquido hidrotratado (108), donde el primer líquido hidrotratado contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos y > 1 ppm en peso de nitrógeno;
- al menos parte del primer líquido hidrotratado (108) y un gas rico en hidrógeno (120) se introducen en un segundo reactor de hidrotratamiento (102) que comprende al menos una zona catalítica a una temperatura de entrada (que es superior a la temperatura de entrada en el primer reactor de hidrotratamiento) y a una presión que provoca la hidrodesoxigenación y la hidrodesnitrificación, donde el primer líquido hidrotratado no se mezcla con una alimentación cuyo contenido de oxígeno sea superior al contenido de oxígeno del primer líquido hidrotratado, y donde el primer líquido hidrotratado no se mezcla con una alimentación cuyo contenido de nitrógeno sea superior al contenido de nitrógeno del primer líquido hidrotratado;
- el segundo efluente hidrotratado (130) procedente del segundo reactor de hidrotratamiento (102) se somete a una o más etapas de separación (111 y/o 114), donde el segundo efluente hidrotratado (130) se separa en una fracción gaseosa (113) y un segundo líquido hidrotratado (112) y/o un líquido hidrotratado extraído (115), donde el segundo líquido hidrotratado (112) y/o un líquido hidrotratado extraído (115) contiene ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y ≤ 1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tal como nitrógeno $\leq 0,3$ ppm en peso (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental; y

en donde la temperatura de entrada y presión del primer reactor de hidrotratamiento (101) es de 200-400 °C y de 1-15 MPa (10-150 bar); y en donde la temperatura de entrada y presión del segundo reactor de hidrotratamiento (102)

es de 250-450 °C y de 1-15 MPa (10-150 bar);.

Es decir, los inventores de la presente invención en un primer aspecto de la invención encontraron que los hidrocarburos oxigenados que tienen una cantidad de impureza de nitrógeno mucho mayor que la que está normalmente presente pueden ser hidrotratados eficazmente en sólo dos reactores de hidrotratamiento que contienen al menos una zona catalítica cada uno, cuando se eliminan el amoniaco y otras aminas de bajo punto de ebullición del efluente del primer reactor de hidrotratamiento mediante separación en una fase gaseosa y otra líquida, seguido de un hidrotratamiento de la fase líquida en un segundo reactor de hidrotratamiento, 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. A continuación, el segundo efluente hidrotratado se separa en una corriente gaseosa y una corriente del segundo líquido hidrotratado, cuya separación puede ser una etapa de extracción o puede ir seguida de una etapa de extracción, donde la corriente del segundo líquido hidrotratado se puede separar con un gas de extracción, tal como hidrógeno para reducir el contenido de nitrógeno del líquido hidrotratado extraído a 0,3 ppm en peso o menos.

El segundo líquido hidrotratado (112) se puede usar como un producto propio o se puede reciclar al proceso. El segundo líquido hidrotratado también se puede isomerizar en un primer reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en el que el segundo líquido hidrotratado y un gas rico en hidrógeno (120) con ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introducen en la zona catalítica a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116); en donde el primer efluente isomerizado (116) procedente del reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación (117) donde el primer efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119), 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 el segundo líquido hidrotratado.

Por ejemplo, el segundo líquido hidrotratado (116) o el segundo efluente hidrotratado (130) se somete a una etapa de extracción (114), donde el segundo líquido hidrotratado o el segundo efluente hidrotratado se extrae con un gas de extracción (120) haciendo que el líquido hidrotratado extraído (115) tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, y una cantidad de nitrógeno inferior en comparación con el segundo líquido hidrotratado (112), tal como $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental; puede someterse a una etapa de isomerización de este líquido hidrotratado extraído (115) en un primer reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en el que el líquido hidrotratado extraído (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 a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116); donde el primer efluente isomerizado (116) procedente del primer reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación (117), donde el primer efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119), donde el primer líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados.

El primer líquido isomerizado (119) se puede separar en al menos un combustible de aviación que tiene un punto de turbidez de -40 °C o inferior, tal como -47 °C o inferior.

El enfriamiento se puede aplicar durante la etapa de separación del primer efluente hidrotratado (106) hasta el punto de que el primer líquido hidrotratado (108) tiene una temperatura por debajo de la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento. Por ejemplo, donde el primer líquido hidrotratado (108) tiene una temperatura al menos 50 °C inferior a la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento.

No es necesario un agente diluyente para controlar el carácter exotérmico de las reacciones de hidrotratamiento en el segundo reactor de hidrotratamiento. De acuerdo con ello, un agente diluyente de hidrocarburos puede estar ausente, por consiguiente, en el segundo reactor de hidrotratamiento, es decir, en algunos casos no se introduce un agente diluyente de hidrocarburos en el segundo reactor de hidrotratamiento (102).

El grado de hidrodesoxigenación e hidrodesnitrificación en el primer reactor de hidrotratamiento se podrá controlar de tal manera que en el segundo reactor de hidrotratamiento el aumento de temperatura entre la entrada y la salida del reactor no sea superior a 10 °C.

La zona o las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento (101) pueden tener una actividad de hidrodesoxigenación menor que la de la zona o de las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento (102), o la zona o las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento (102) pueden tener una actividad de hidrodesoxigenación mayor que la de la zona o de las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento (101).

El gas rico en hidrógeno (120) utilizado en el segundo reactor de hidrotratamiento (102) puede contener ≤ 5 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.

La temperatura de entrada y presión del primer reactor de hidrotratamiento (**101**) pueden ser de 250-380 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 280-360 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).

5 El primer reactor de hidrotratamiento (**101**) puede comprender al menos tres zonas catalíticas o hasta tres zonas catalíticas, por ejemplo una, dos o tres zonas catalíticas.

10 Las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento pueden 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. Por ejemplo, las zonas catalíticas pueden comprender uno o más catalizadores seleccionados entre CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.

15 El primer reactor de hidrotratamiento (**101**) puede funcionar a una 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 de entrada y presión del segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) pueden ser de 300-430 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 330-410 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).

20 El segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) puede tener una única zona catalítica.

25 Las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento pueden 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. Por ejemplo, las zonas catalíticas pueden comprender uno o más catalizadores seleccionados entre CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.

El segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) puede funcionar a una WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 NI H₂/l de alimentación.

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

35 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, zirconia, que se puede usar en solitario o como una mezcla. Por ejemplo, el soporte puede ser sílice y/o alúmina.

De manera adicional, el uno o más catalizadores pueden comprender además un tamiz molecular, tal como una zeolita.

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

45 El primer líquido isomerizado puede haber sido isomerizado hasta tal punto que la proporción entre isoparafina y n-parafina sea superior a 1, tal como de 1 a 2,5.

La corriente de entrada del hidrotratamiento puede tener una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso o más.

50 El primer efluente hidrotratado (**106**) del primer reactor de hidrotratamiento puede tener una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso o más.

Breve descripción de los dibujos

55 La figura 1 muestra un esquema de un proceso de acuerdo con la presente invención que tiene un primer reactor de hidrotratamiento (**101**), un segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) y un primer reactor de isomerización (**103**).

La figura 2 muestra un esquema de proceso comparativo no de acuerdo con la presente invención que tiene un primer reactor de hidrotratamiento (**201**) y un primer reactor de isomerización (**203**).

60 La figura 3 muestra un esquema de un proceso comparativo no de acuerdo con la presente invención que tiene un primer reactor de hidrotratamiento (**301**), un segundo reactor de hidrotratamiento (**302**) y un primer reactor de isomerización (**303**).

Descripción detallada de la invención

65 En la descripción de las realizaciones de la invención, se recurrirá a terminología específica por motivos de claridad. Sin embargo, 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. Cuando se hace referencia a las cantidades de contenido de nitrógeno, se pretende que sea el contenido de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, salvo que se indique lo contrario.

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburos oxigenados, que tiene una impureza de nitrógeno de 500 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, que comprende:

10 un primer reactor de hidrotratamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105), en la que una corriente de entrada del hidrotratamiento que comprende la materia prima de hidrocarburos oxigenados (104) y opcionalmente un agente diluyente de hidrocarburos (126) se introduce en la zona catalítica junto con un gas rico en hidrógeno (120), a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos una hidrodesoxigenación y una hidrodesnitrificación hasta un punto en donde un primer efluente hidrotratado (106) del primer reactor de hidrotratamiento contiene principalmente hidrocarburos, en donde la corriente de entrada del hidrotratamiento tiene una impureza de nitrógeno de 100 ppm en peso o más, y en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos;

- el primer efluente hidrotratado (106) procedente del primer reactor de hidrotratamiento se somete a una etapa de separación (107) donde al menos una parte del primer efluente hidrotratado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un primer líquido hidrotratado (108), donde el primer líquido hidrotratado contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos y > 1 ppm en peso de nitrógeno;
- al menos parte del primer líquido hidrotratado (108) y un gas rico en hidrógeno (120) se introducen en un segundo reactor de hidrotratamiento (102) que comprende al menos una zona catalítica a una temperatura de entrada (que es superior a la temperatura de entrada en el primer reactor de hidrotratamiento) y a una presión que provoca la hidrodesoxigenación y la hidrodesnitrificación, donde el primer líquido hidrotratado no se mezcla con una alimentación cuyo contenido de oxígeno sea superior al contenido de oxígeno del primer líquido hidrotratado, y donde el primer líquido hidrotratado no se mezcla con una alimentación cuyo contenido de nitrógeno sea superior al contenido de nitrógeno del primer líquido hidrotratado;
- el segundo efluente hidrotratado (130) procedente del segundo reactor de hidrotratamiento (102) se somete a una o más etapas de separación (111 y/o 114), donde el segundo efluente hidrotratado (130) se separa en una fracción gaseosa (113) y un segundo líquido hidrotratado (112) y/o un líquido hidrotratado extraído (115), donde el segundo líquido hidrotratado (112) y/o un líquido hidrotratado extraído (115) contiene ≥ 99 % en peso de hidrocarburos y ≤ 1 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tal como nitrógeno $\leq 0,3$ ppm en peso (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental; y

35 en donde la temperatura de entrada y presión del primer reactor de hidrotratamiento (101) es de 200-400 °C y de 1-15 MPa (10-150 bar); en donde la temperatura de entrada y presión del segundo reactor de hidrotratamiento (102) es de 250-450 °C y 1-15 MPa (10-150 bar).

- 40 Es decir, los inventores de la presente invención en un primer aspecto de la invención encontraron que los hidrocarburos oxigenados que tienen una cantidad de impureza de nitrógeno mucho mayor que la que está normalmente presente pueden ser hidrotratados eficazmente en sólo dos reactores de hidrotratamiento que contienen al menos una zona catalítica cada uno, cuando se eliminan el amoníaco y otras aminas de bajo punto de ebullición del efluente del primer reactor de hidrotratamiento mediante separación en una fase gaseosa y otra líquida, seguido de un hidrotratamiento de la fase líquida en un segundo reactor de hidrotratamiento, 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. A continuación, el segundo efluente hidrotratado se separa en una corriente gaseosa y una corriente del segundo líquido hidrotratado, cuya separación puede ser una etapa de extracción o puede ir seguida de una etapa de extracción, donde la corriente del segundo líquido hidrotratado se puede separar con un gas de extracción, tal como hidrógeno para reducir el contenido de nitrógeno del líquido hidrotratado extraído a 0,3 ppm en peso o menos.

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, tal como los aceites vegetales y las grasas animales son muy adecuados para el proceso. La mayoría de estos aceites vegetales y grasas animales están compuestos normalmente por un 25 % en peso o un 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 (FAE). De acuerdo con ello, las materias primas de hidrocarburos oxigenados de origen renovable pueden contener un 25 % en peso o más de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos.

65 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 con el contenido del isótopo ^{14}C en el aire en 1950. El contenido del isótopo ^{14}C se puede usar como prueba del origen renovable de la materia prima o del producto.

Los átomos de carbono del 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 el de la norma 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 un 100 % de carbono moderno, medido usando la norma ASTM D6866.

Varios aceites vegetales y grasas animales pueden contener cantidades típicas de impurezas de nitrógeno, tal como entre 1-100 ppm, que también se podrían hidrotatar mediante el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, el proceso de la presente invención es ventajoso desde el punto de vista de que el proceso de hidrotatamiento puede convertir materias primas de hidrocarburos oxigenados que tienen una alta impureza de nitrógeno, por ejemplo que tiene una impureza de nitrógeno 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 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 un 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 generar una materia prima de hidrocarburos oxigenados 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 el de la norma ASTM D4629, que se utiliza en el intervalo de 0,3 - 100 ppm en peso y otro método es el de la norma 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.

Proceso implica hacer fluir una corriente de entrada del hidrotatamiento a un primer reactor de hidrotatamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105). La corriente de entrada del hidrotatamiento 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 300 ppm en peso de nitrógeno o más, tal como 500-1500 ppm en peso de nitrógeno. La corriente de entrada del hidrotatamiento puede contener opcionalmente un agente diluyente de hidrocarburos (126). El agente diluyente de hidrocarburos puede ser un producto reciclado (126) o un hidrocarburo de origen fósil o renovable. Por lo general, se trata de productos reciclados, que se añaden a la materia prima de hidrocarburos oxigenados, para controlar el carácter exotérmico de las reacciones de hidrotatamiento. Si se añade un agente diluyente de hidrocarburos, normalmente se añadirá en cantidades que varían entre 1:1 y 4:1 (agente diluyente total de hidrocarburos : 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 otro u otros agentes diluyentes de hidrocarburos, tal como el producto reciclado. Por ejemplo, el agente diluyente de hidrocarburos puede ser una mezcla de producto reciclado e hidrocarburos fósiles.

Es ventajoso utilizar el producto reciclado, ya que normalmente contendrá hidrógeno disuelto, lo cual es relevante para la reacción de hidrotatamiento que depende de la disolución del hidrógeno en la fase líquida.

La corriente de entrada del hidrotatamiento tiene una impureza de nitrógeno de 100 ppm en peso o más, por ejemplo de 100 a 500 ppm en peso y/o el primer efluente hidrotatado (106) del primer reactor de hidrotatamiento puede tener una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso o más. Las corrientes de entrada al hidrotatamiento con impurezas de nitrógeno inferiores a 100 ppm en peso también podrían ser hidrotatadas mediante el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, el proceso de la presente invención es ventajoso desde el punto de vista de que el proceso de hidrotatamiento 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 hidrotatamiento. Esto resulta ventajoso, ya que una dilución extensa disminuiría el rendimiento de la materia prima de hidrocarburos oxigenados en el proceso de hidrotatamiento. Como alternativa, o de manera adicional, el contenido de nitrógeno también puede medirse en el primer efluente hidrotatado (106) del primer reactor de hidrotatamiento, que puede tener una impureza de nitrógeno 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. De acuerdo con ello, la corriente de entrada del hidrotratamiento y/o el primer efluente hidrotratado (106) del primer reactor de hidrotratamiento puede tener una impureza de nitrógeno de hasta 500 ppm en peso o menos, es decir, la corriente de entrada del hidrotratamiento y/o el primer efluente hidrotratado (106) 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) en un primer reactor de hidrotratamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105).

El gas rico en hidrógeno (120) es necesario para realizar, entre otras, las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesnitrificación (HDN) en el primer reactor de hidrotratamiento (101). El gas rico en hidrógeno puede ser, por ejemplo, un exceso de hidrógeno procedente del proceso (123, 131, 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 de aminas y/o separación con membranas. La pureza del gas rico en hidrógeno utilizado en el primer reactor de hidrotratamiento no es tan importante como la pureza del gas rico en hidrógeno utilizado para el segundo reactor de hidrotratamiento (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, tal como amoníaco, tal como menos de 0,3 ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental. Normalmente, es aceptable que el gas rico en hidrógeno usado para el primer reactor de hidrotratamiento tenga una pureza del 95 % en moles o superior, aunque también es posible que tenga una pureza de hidrógeno inferior al 95 % en moles.

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 hidrotratamiento (101) 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 corriente de entrada del hidrotratamiento mientras esta se pone en contacto con hidrógeno en forma paralela o a contracorriente. Un ejemplo de reactor de lecho percolador es un reactor adiabático de lecho percolador.

El primer reactor de hidrotratamiento (101) comprende al menos una zona catalítica (105). 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 primer reactor de hidrotratamiento (101) puede comprender al menos tres zonas catalíticas o hasta tres zonas catalíticas, por ejemplo una, dos o tres zonas catalíticas.

La corriente de entrada del hidrotratamiento se introduce junto con un gas rico en hidrógeno (120) en un primer reactor de hidrotratamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105).

La corriente de entrada del hidrotratamiento se introduce junto con un gas rico en hidrógeno (120) en la zona catalítica a una temperatura de entrada y a una presión que causan al menos una hidrodesoxigenación y una hidrodesnitrificación hasta un punto en el que el primer efluente hidrotratado (106) del primer reactor de hidrotratamiento contiene principalmente hidrocarburos.

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

Por ejemplo, la temperatura de entrada y presión del reactor de isomerización (101) pueden ser de 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 una hidrodesoxigenación y una hidrodesnitrificación hasta un punto en el que el primero efluente hidrotratado (106) del primer reactor de hidrotratamiento 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 una o más zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento.

Por ejemplo, las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento pueden 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. Por ejemplo, las zonas catalíticas pueden comprender uno o más catalizadores seleccionados entre CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre 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, a continuación, el catalizador normalmente se sulfura y se añade o está presente una fuente de azufre en la corriente de entrada del hidrot ratamiento y/o en el gas rico en hidrógeno.

El primer reactor de hidrot ratamiento (**101**) 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 etapa del primer hidrot ratamiento pueden implicar un reactor de lecho percolador como primer reactor de isomerización, que comprende una 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 1-15 MPa (10-150 bar), donde la WHSV está en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹ y a un flujo de H₂ de 300-2100 NI H₂/l de alimentación.

La etapa del primer hidrot ratamiento generará un primer efluente hidrot ratado (**106**) que contendrá componentes gaseosos en forma de exceso de hidrógeno, vapor de agua producido a partir de la HDO, CO y CO₂ producido a partir de la descarboxilación/descarbonilación de ácidos carboxílicos en la alimentación de hidrocarburos oxigenados, así como H₂S. Por último, se producirá NH₃ a partir de la reacción de HDN. Se producirá mucho más amoníaco (NH₃) en el proceso de la presente invención, que durante el hidrot ratamiento de alimentaciones normales, por ejemplo que tienen las cantidades típicas de 1-100 ppm de nitrógeno, tales como el aceite de palma, que, por ejemplo, puede tener 23 ppm de nitrógeno. Los inventores descubrieron de manera sorprendente que el aumento de la cantidad de amoníaco en el efluente del hidrot ratamiento provocaba la reincorporación de nitrógeno, cuando el efluente hidrot ratado se sometió a una segunda etapa de hidrot ratamiento con hidrógeno de reposición añadido. Es decir, los inventores vieron que el segundo efluente de hidrot ratamiento procedente de una segunda etapa de hidrot ratamiento 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 era posible reducir la cantidad de nitrógeno por debajo de 2-5 ppm, incluso después de la extracción. Esto fue bastante inesperado, dado que la segunda etapa de hidrot ratamiento se realizó a temperaturas más altas con la expectativa específica de realizar un hidrot ratamiento de HDO y HDN más profundo, eliminando así más ampliamente oxígeno y nitrógeno del efluente del primer hidrot ratamiento. Por otra parte, 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 segunda etapa de hidrot ratamiento, que incluso si existiera una posibilidad teórica de que se formaran tales compuestos de nitrógeno, que estos compuestos formados volverían a someterse a una hidrodensnitrificación (HDN) eliminando de ellos el amoníaco. Sin embargo, de manera sorprendente se encontró que se generaban compuestos nitrogenados que no desaparecían de nuevo en las condiciones de hidrot ratamiento en el segundo reactor de hidrot ratamiento. Esos compuestos incluían amidas secundarias y terciarias.

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 se 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 el ejemplo comparativo 1, la ausencia de una etapa de separación entre el primer y el segundo reactor de hidrot ratamiento, 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.

Fue un descubrimiento inesperado que el amoníaco en el primer efluente hidrot ratado 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 la 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 manera que el primer efluente hidrot ratado procedente del primer reactor de hidrot ratamiento se somete a una etapa de separación (**107**) donde al menos una parte del primer efluente hidrot ratado (**106**) se separa en una fracción gaseosa (**121**) y un primer líquido hidrot ratado (**108**).

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 primer efluente hidrot ratado (**106**) en una fracción gaseosa (**121**) y un primer líquido hidrot ratado (**108**). También se puede utilizar una 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 segunda etapa de hidrot ratamiento. También puede ser beneficioso, si el primer líquido hidrot ratado separado se usa como producto reciclado para diluir la materia prima de hidrocarburos oxigenados.

La etapa de separación también puede implicar una separación a baja temperatura, donde el efluente hidrotratado 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 hidrotratado. De acuerdo con ello, el enfriamiento se puede aplicar durante la etapa de separación del primer efluente hidrotratado (106) hasta el punto de que el primer líquido hidrotratado (108) tiene una temperatura por debajo de la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento. Por ejemplo, donde el primer líquido hidrotratado (108) tiene una temperatura al menos 50 °C inferior a la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento, tal como al menos 100 °C por debajo de la temperatura de entrada del primer reactor de hidrotratamiento. La separación en frío del primer efluente de hidrotratamiento se puede realizar, por ejemplo, a temperaturas entre 120 y 200 °C.

La cantidad total del primer efluente hidrotratado (106) se puede separar, o al menos parte del primer efluente hidrotratado (106) se puede separar. Por ejemplo, el primer efluente hidrotratado se puede dividir en dos corrientes, donde la primera corriente se separa en un segundo líquido hidrotratado y una fracción gaseosa como se ha descrito anteriormente, y donde la segunda corriente se usa como agente diluyente de hidrocarburos sin ninguna separación. La segunda corriente incluiría, además de los hidrocarburos, tanto el exceso de hidrógeno como todas las impurezas gaseosas, incluido amoníaco, que se reintroducirían en el primer reactor de hidrotratamiento.

Se puede separar la totalidad del primer efluente hidrotratado (106), para evitar la acumulación de amoníaco en el primer reactor de hidrotratamiento o para evitar añadir más cantidades de amoníaco al primer reactor de hidrotratamiento (cuando el efluente del primer hidrotratamiento se utiliza como producto reciclado), que podría reaccionar con los hidrocarburos oxigenados para formar más compuestos de nitrógeno, que luego podría estar presente en el primer 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 la HDO, CO y CO₂ producido a partir de la descarboxilación/descarbonilación de ácidos carboxílicos en la alimentación de hidrocarburos oxigenados, así como H₂S. Por último, se producirá NH₃ a partir de la reacción de HDN. El primer 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) contenga ≥95 % en peso de hidrocarburos, tales como ≥98 % en peso de hidrocarburos. Sin embargo, no siempre es factible o posible hidrotratar completamente la corriente de entrada del hidrotratamiento sin aumentar la rigurosidad de las condiciones de reacción, lo que podría causar una coquización del catalizador y otros efectos secundarios indeseables. De acuerdo con ello, la conversión puede ser tal que el primer 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 primer líquido hidrotratado (108) contiene entre un 95 y un 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. Debido a que 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 primer líquido hidrotratado (108) que contiene impurezas de nitrógeno de, por ejemplo, 5-100 ppm en peso, o al menos parte del primer líquido hidrotratado (108) se introduce en un segundo reactor de hidrotratamiento (102) junto con un gas rico en hidrógeno (120).

El gas rico en hidrógeno (120) es necesario para realizar, entre otras cosas, las reacciones de hidredesoxigenación (HDO) e hidredesnitrificación (HDN) no solo en el primer reactor de hidrotratamiento (101) como se ha explicado anteriormente, sino también en el segundo reactor de hidrotratamiento (102). El gas rico en hidrógeno puede ser, por ejemplo, un exceso de hidrógeno procedente del proceso (123, 131, 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 de aminas y/o separación con membranas. La pureza del gas rico en hidrógeno utilizado en el primer reactor de hidrotratamiento no es tan importante como la pureza del gas rico en hidrógeno utilizado para el segundo reactor de hidrotratamiento (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 el segundo reactor de hidrotratamiento normalmente tiene una pureza del 90 % en moles, a menudo del 95 % en moles o más y puede contener hidrocarburos gaseosos. Como se pretende reducir al máximo el riesgo de reincorporación de nitrógeno al segundo efluente de hidrotratamiento (130), lo ideal es que el gas rico en hidrógeno utilizado para el segundo reactor de hidrotratamiento tenga muy poco o ningún nitrógeno reactivo, tal como amoníaco. Específicamente, lo ideal sería que el contenido de nitrógeno del gas rico en hidrógeno (120) utilizado para el segundo reactor de hidrotratamiento no provocara un aumento del contenido de nitrógeno de la fase líquida de la alimentación (110) del segundo reactor de hidrotratamiento (102) cuando se mezcla con el primer

líquido hidrotratado (108) para formar la alimentación (110) del segundo reactor de hidrotratamiento (102).

El gas rico en hidrógeno (120) utilizado en el segundo reactor de hidrotratamiento (102), por consiguiente, puede contener ≤ 10 ppm en peso de impurezas de nitrógeno o menos, tal como ≤ 5 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, tal como ≤ 1 ppm en peso de impurezas de nitrógeno.

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 nuevo, que aún no se ha utilizado en el proceso y puede ser una mezcla de hidrógeno reciclado e hidrógeno nuevo.

Como apreciará el experto en la materia, cuando se hace referencia a impurezas de nitrógeno, se pretende 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, el nitrógeno que es capaz de incorporarse a los productos e intermedios de la presente invención, tales como el primero o el segundo efluente de hidrotratamiento, o el primer efluente de isomerización, se consideran impurezas de nitrógeno de acuerdo con la presente invención. No se pretende incluir al gas nitrógeno (N_2) 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.

El segundo reactor de hidrotratamiento (102) 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 corriente de entrada del hidrotratamiento mientras esta se pone en contacto con hidrógeno en forma paralela o a contracorriente. Un ejemplo de reactor de lecho percolador es un reactor adiabático de lecho percolador.

El segundo reactor de isomerización (102) 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 segundo reactor de hidrotratamiento (102) puede tener una única zona catalítica.

El primer líquido hidrotratado (106) se introduce junto con un gas rico en hidrógeno (120) en un segundo reactor de hidrotratamiento (102) donde entra en contacto con al menos una zona catalítica, a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos una hidroxigenación y una hidroxigenación, hasta un punto en donde el segundo líquido hidrotratado contiene $\geq 99\%$ 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 segundo líquido hidrotratado (112) es inferior al contenido de nitrógeno del primer líquido hidrotratado (108).

No se requiere ni se pretende que el primer líquido hidrotratado se diluya con ningún agente diluyente, tal como hidrocarburos, antes o durante el hidrotratamiento en el segundo reactor de hidrotratamiento. Más bien, el primer líquido hidrotratado se utiliza como alimentación del segundo reactor de hidrotratamiento. Sin embargo, es posible mezclar el primer líquido hidrotratado con otra alimentación de hidrocarburos, siempre y cuando el primer líquido hidrotratado no se mezcle con una alimentación que tenga un contenido de oxígeno que es mayor que el contenido de oxígeno del primer líquido hidrotratado y donde el primer líquido hidrotratado no se mezcle con una alimentación que tenga un contenido de nitrógeno ≥ 5 ppm en peso.

No es necesario un agente diluyente para controlar el carácter exotérmico de las reacciones de hidrotratamiento en el segundo reactor de hidrotratamiento. De acuerdo con ello, un agente diluyente, tal como un agente diluyente de hidrocarburos, puede estar ausente, por tanto, en el segundo reactor de hidrotratamiento, es decir, en algunos casos no se introduce un agente diluyente de hidrocarburos en el segundo reactor de hidrotratamiento (102).

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

Por ejemplo, la temperatura de entrada y presión del segundo reactor de hidrotratamiento (102) pueden ser de 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 de HDO y HDN más profunda, la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del

segundo reactor de hidrotratamiento se puede aumentar en comparación con la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento. Por ejemplo, la temperatura de entrada del segundo reactor de hidrotratamiento puede ser 10-15 °C superior a la temperatura de entrada del primer reactor de hidrotratamiento, o incluso superior.

Como la cantidad de hidrocarburos oxigenados es significativamente menor en el primer líquido de hidrotratamiento en comparación con la corriente de entrada del hidrotratamiento del primer reactor de hidrotratamiento, esto significa que el aumento de temperatura en los lechos catalíticos no es tan elevado como en los lechos catalíticos del primer reactor de hidrotratamiento, debido a que se producen menos reacciones exotérmicas.

Por ejemplo, el aumento de temperatura entre la entrada del reactor y la salida del reactor 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.

De acuerdo con ello, el grado de hidrodesoxigenación e hidrodesnitrificación en el primer reactor de hidrotratamiento se puede controlar de tal manera que en el segundo reactor de hidrotratamiento, el aumento de temperatura entre la entrada y la salida del reactor no sea superior a 10 °C. Esto se puede controlar garantizando una conversión suficiente de la alimentación de hidrocarburos oxigenados en el primer reactor de hidrotratamiento, dejando solo 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.

Para aumentar la actividad de hidrotratamiento en el segundo reactor de hidrotratamiento, es posible aumentar la temperatura, como se ha mencionado anteriormente, para obtener reacciones de HDO y HDN más extensas. También es posible aumentar la actividad de hidrotratamiento asegurando que la zona o las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) puedan tener una actividad de hidrodesoxigenación mayor que la zona o las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento (**101**).

La actividad catalítica también puede comenzar siendo la misma tanto en el primero como en el segundo reactor de hidrotratamiento, por ejemplo, utilizando un catalizador que tenga la misma actividad en ambos reactores. Con el tiempo, la zona catalítica o las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento se desactivarán más rápidamente que la zona catalítica o las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento debido a que una alimentación más impura, la corriente de entrada del hidrotratamiento se suministra al primer reactor de hidrotratamiento, mientras que una alimentación más pura, el primer líquido hidrotratado, se suministra al segundo reactor de hidrotratamiento. De acuerdo con ello, la zona o las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento (**101**) tienen una actividad de hidrodesoxigenación menor que la zona o las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento (**102**). La actividad catalítica se puede medir en comparación con el catalizador nuevo.

Del mismo modo que el experto puede seleccionar diversas combinaciones de temperaturas y presiones para provocar reacciones de HDO y HDN más profundas, también podría seleccionar uno o más catalizadores adecuados para una o más zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento, así como otras condiciones.

Las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento pueden 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. Por ejemplo, las zonas catalíticas pueden comprender uno o más catalizadores seleccionados entre CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre 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, a continuación, el catalizador normalmente 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.

El segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) 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 etapa del segundo hidrotratamiento pueden implicar un reactor de lecho percolador como reactor del segundo hidrotratamiento, que comprende una 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 1-15 MPa (10-150 bar), donde la 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.

el segundo efluente hidrotratado (**130**) del segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) se somete a una o más etapas de separación (**111** y/o **114**), donde el segundo efluente hidrotratado (**130**) se separa en una fracción gaseosa (**113**) y un segundo líquido hidrotratado (**112**) y/o un líquido hidrotratado extraído (**115**).

La etapa de separación (**111**) 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 hidrotratado (**130**) en una fracción gaseosa (**113**) y un segundo líquido hidrotratado (**112**). 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 segundo hidrotratamiento es beneficioso desde el punto de vista de que se requiere menos calentamiento en cualquiera de las etapas siguientes, tal como una primera etapa de isomerización. También puede ser beneficioso, si el segundo líquido hidrotratado separado se usa como producto reciclado para diluir la materia prima de hidrocarburos oxigenados.

5 La etapa de separación (114) es un extractor, que utiliza un gas, generalmente hidrógeno, para eliminar las impurezas del segundo efluente hidrotratado (130) o del segundo líquido hidrotratado (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 disuelve en el segundo líquido hidrotratado (112) y/o el líquido hidrotratado
10 extraído (115), lo cual es beneficioso si estos líquidos se llevan, por ejemplo, a una etapa de hidroisomerización, tal como el primer reactor de isomerización (103). El contenido de nitrógeno del segundo líquido hidrotratado (112), así como del líquido hidrotratado extraído (115), si se utiliza la extracción, es menor que el contenido de nitrógeno del primero líquido hidrotratado (108).

15 De acuerdo con ello, el segundo efluente hidrotratado (130) procedente del segundo reactor de hidrotratamiento (102) se puede extraer con un gas de extracción (por ejemplo, hidrógeno) sometido a una etapa de extracción (114) que hace que el líquido hidrotratado 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.

20 Si es necesario, por ejemplo, desde la perspectiva de una mayor purificación, el segundo efluente hidrotratado (130) procedente del segundo reactor de hidrotratamiento (102) se puede someter primero a una etapa de separación (111), donde el segundo efluente hidrotratado (130) se separa en una fracción gaseosa (113) y un segundo líquido hidrotratado (112), seguido de una extracción del segundo líquido hidrotratado (112) con un gas de extracción (por ejemplo, hidrógeno) en una etapa de extracción (114) haciendo que el líquido hidrotratado extraído (115) tenga
25 $\leq 0,4$ 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.

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
30 extracción es particularmente útil, cuando se llevan los líquidos a una etapa de hidroisomerización, por ejemplo, tal como el primer reactor de isomerización (103).

Sin embargo, también es posible utilizar una etapa de separación (111) que comprenda uno o más separadores de alta presión o de baja presión, como se ha explicado anteriormente. Esto puede ser relevante cuando el segundo
35 líquido hidrotratado se utiliza como un producto propio o como un reciclado en el proceso.

El segundo líquido hidrotratado se puede usar como un producto propio o como un reciclado en el proceso.

40 El segundo líquido hidrotratado también se puede isomerizar en un primer reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en el que el segundo líquido hidrotratado y un gas rico en hidrógeno (H_2) con ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introduce en la zona catalítica a una temperatura y a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116).

45 Un gas rico en hidrógeno (120) también es necesario para realizar la hidrodeseoxigenación (HDO) y la hidrodensnitrificación (HDN) del primer y el segundo reactor de hidrotratamiento (101, 102), como se ha explicado anteriormente, aunque también en el reactor de isomerización (103).

50 El gas rico en hidrógeno puede ser, por ejemplo, un exceso de hidrógeno procedente del proceso (123, 131, 118) que ha sido purificado mediante una o más etapas de purificación (122) como por ejemplo la separación (122) en una fracción líquida (123) que comprende agua, amoníaco y otras sustancias ligeras seguidas de lavado de aminas y/o separación con membranas. La pureza del gas rico en hidrógeno utilizado en el primer reactor de isomerización es importante.

55 El gas rico en hidrógeno utilizado para el primer 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 zona o las zonas catalíticas del primer reactor de isomerización. De acuerdo con ello, el gas rico en hidrógeno utilizado para el segundo reactor de hidrotratamiento idealmente tiene muy poco o ningún nitrógeno reactivo, tal como amoníaco.

60 El gas rico en hidrógeno (120) utilizado en el primer 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 nuevo, que aún no se ha utilizado en el proceso y puede ser una mezcla de hidrógeno reciclado e hidrógeno nuevo.

65 Como apreciará el experto en la materia, cuando se hace referencia a impurezas de nitrógeno, se pretende 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, el nitrógeno que es capaz de incorporarse a los productos e intermedios de la presente invención, tales como el primero o el segundo efluente de hidrotratamiento, o el primer efluente de isomerización, se consideran impurezas de nitrógeno de acuerdo con la presente invención. No se pretende incluir al gas nitrógeno (N_2) en el término impurezas de nitrógeno, como se utiliza en la presente invención. La impureza de azufre, si la 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.

El primer 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 esta se pone en contacto con hidrógeno en forma paralela o a contracorriente. Un ejemplo de reactor de lecho percolador es un reactor adiabático de lecho percolador.

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 primer reactor de isomerización (**103**) puede tener una única zona catalítica.

El segundo líquido hidrotratado (**112**) o el líquido hidrotratado extraído (**115**) se introduce junto con un gas rico en hidrógeno (**120**) en un primer reactor de isomerización (**103**) donde entra en contacto con al menos una zona catalítica, a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (**116**), hasta un punto en el que la parte líquida (**119**) del primer 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 hidrotratado.

Hay muchas combinaciones diferentes de temperaturas de entrada y presiones, lo que causaría hidroisomerización hasta el punto de que el primer 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.

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

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, zirconia, que se puede usar 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. De manera adicional, el uno o más catalizadores pueden comprender además un tamiz molecular, tal como una zeolita.

El reactor de isomerización (**103**) puede funcionar a una WHSV en el intervalo de 0,5-3 h^{-1} ; y un flujo de H_2 de 150-800 $NI\ H_2/l$ de alimentación, por ejemplo, 0,5-1 h^{-1} ; y un flujo de H_2 de 300-500 $NI\ H_2/l$ de alimentación.

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**), contenga más hidrocarburos ramificados en comparación con el segundo líquido hidrotratado. Por ejemplo hasta tal punto que la parte líquida (**119**) del primer efluente de isomerización (**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.

El primer líquido isomerizado también puede haber sido isomerizado hasta tal punto que la proporción entre isoparafina y n-parafina sea superior a 1, tal como de 1 a 4,5, o de 1 a 2,5.

El grado de isomerización a menudo se mide como la diferencia entre el punto de turbidez de la alimentación y el producto, en este caso entre el segundo líquido hidrotratado y la parte líquida (**119**) del primer efluente de isomerización, donde una magnitud de la disminución del punto de turbidez determina lo extensa que ha sido la hidroisomerización. De acuerdo con ello, el primer líquido isomerizado se puede isomerizar 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.

Normalmente se considera que cuanto más bajo sea el punto de turbidez, mejor, porque esto transmitiría buenas propiedades de flujo en frío. Sin embargo, durante las condiciones de hidroisomerización también se produce en cierta medida un hidrocrqueo. En la técnica suele haber un punto en el que el hidrocrqueo llega a ser demasiado extenso como para que la pérdida de producto líquido compense 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 hidrocrqueo. 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 ($\leq 0,3$ 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, sino que también influye significativamente en las propiedades de flujo en frío del mismo.

Por ejemplo, el segundo líquido hidrotratado (112) o el segundo efluente hidrotratado (130) se someten a una etapa de separación (114), en donde el segundo líquido hidrotratado o el segundo efluente hidrotratado se extrae con un gas de extracción (H_2) haciendo que el líquido hidrotratado extraído (115) tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, tal como $\leq 0,3$ ppm en peso de nitrógeno (detección ASTM D4629), medido como nitrógeno elemental y una cantidad menor de nitrógeno en comparación con el segundo líquido hidrotratado (112); puede someterse a una etapa de isomerización de este líquido hidrotratado extraído (115) en un primer reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en el que el líquido hidrotratado extraído (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 a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116); donde el primer efluente isomerizado (116) procedente del primer reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación (117), donde el primer efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119), donde el primer líquido isomerizado contiene ≥ 30 % en peso de hidrocarburos ramificados.

Las condiciones de reacción más generales para la etapa de isomerización pueden implicar un reactor de lecho percolador como primer reactor de isomerización, que comprende una zona catalítica, comprendiendo la zona catalítica 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 2-5 MPa (20-50 bar), donde la WHSV está en el intervalo de 0,5-1,5 h^{-1} y a un flujo de H_2 de 150-800 NI de H_2/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.

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

La etapa de separación (117) puede ser, por ejemplo, uno o más separadores de alta o baja presión, que son conocidos en la técnica para poder separar el primer efluente isomerizado (116) en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119). La etapa de separación (117) también puede ser una 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 primer efluente isomerizado (116) o el primer líquido isomerizado (119) se pueden someter a una etapa de destilación para producir una o más fracciones de producto. Esta destilación fraccionada es bien conocida en la técnica.

En particular, el proceso de la presente invención es beneficioso porque de manera sorprendente 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 primer líquido isomerizado (119) se puede separar en al menos un combustible de aviación que tiene un punto de turbidez de -25 °C o inferior, tal como -30 °C o inferior, por ejemplo -40 °C o inferior, tal como -47 °C o inferior.

La **figura 1** describe la alimentación de materia prima de hidrocarburos oxigenados (104) mezclada con gas rico en hidrógeno (120) y agente diluyente de hidrocarburos (126) en forma de producto reciclado a un primer reactor de hidrotratamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105). El primer efluente hidrotratado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un primer 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), una fracción rica en agua (125) y una fracción rica en hidrocarburos (124) en el separador (122). El primer efluente hidrotratado (108) se mezcla con gas rico en hidrógeno (120) para formar la alimentación (110) para el segundo reactor de hidrotratamiento (102) que comprende al menos una zona catalítica, donde se provoca que la hidrodesoxigenación y la hidrodesnitrificación obtengan un segundo efluente de hidrotratamiento (130), que se separa en una fracción gaseosa (113) y un segundo líquido de hidrotratamiento (112) en el separador (111). El segundo líquido hidrotratado (112) se extrae con gas rico en hidrógeno (120) en el extractor (114) para formar un líquido hidrotratado extraído (115), que se mezcla con gas rico en hidrógeno (120) y se alimenta a un primer reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, donde el líquido hidrotratado extraído (115) se isomeriza para obtener un primer efluente isomerizado (116), que se separa en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119) en un separador (117).

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**), una fracción rica en agua (**225**) y una 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 extraído (**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 un 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 el 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 producto reciclado 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 hidrodeshidrogenación y la hidrodeshidratación obtengan 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**), una fracción rica en agua (**325**) y una 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 extraído (**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 un separador (**317**).

Cuando se describen las realizaciones de la presente invención, las combinaciones y permutaciones de todas las posibles realizaciones no se han descrito explícitamente. No obstante, el simple hecho de que determinadas 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 para sacar provecho. La presente invención contempla todas las posibles combinaciones y permutaciones de las realizaciones descritas.

Las expresiones "que comprende", "que comprenden", "comprenden" y "comprende" del presente documento los autores de la invención pretenden que sean opcionalmente sustituibles con las expresiones "que consiste en", "que consisten en", "consisten en" y "consiste en", respectivamente, en cada caso.

Ejemplos

Ejemplo 1.

Un material de desecho de baja calidad procedente de residuos de grasa animal fundida que contienen sebo de vacuno, manteca de cerdo y grasa de pollo, se utilizó como materia prima para el procesamiento de combustibles renovables. La materia prima se purificó por 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

(continuación)

Distribución de ácidos grasos	% en peso	Distribución de ácidos grasos	% en peso
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	desconocida	1,9
		TOTAL	100

Tabla 2. Propiedades de la materia prima antes del pretratamiento

Método	Propiedad	Residuo de grasa animal
EN ISO 12185	Densidad a 15 °C	913,4 kg/m ³
EN ISO 12185	Densidad a 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 %

5 Tabla 3. Análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) de 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

10 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 a HDO" en la tabla 4).

15 La materia prima que se iba a procesar mediante hidrotratamiento contenía impurezas de nitrógeno, inorgánicas y orgánicas, 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 ICP 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.

20 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 ciclos 1-6 de este ejemplo.

25 Las materias primas pretratadas que contenían diversas cantidades de nitrógeno (alimentación nueva) se introdujeron en seis ciclos separados en un reactor de hidroxigenación (HDO) de lecho percolador de lecho fijo configurado según la figura 1. La reacción de HDO se llevó a cabo en presencia de un lecho catalítico que contenía 45000 kg de NiMo sulfurado sobre un soporte de alúmina (catalizador nuevo que tiene una actividad HDO relativa comparada con la actividad del catalizador HDO nuevo), a una presión de 5 MPa (50 bar), una velocidad de alimentación al reactor de

HDO de 48.000 kg/h, una velocidad de alimentación total WHSV de $1,1 \text{ h}^{-1}$, a un flujo de H_2 de aproximadamente 590 NI H_2/l de alimentación, y a una temperatura de reacción de aproximadamente 309°C medida en la entrada del reactor de HDO (T_{EN}), dando como resultado una temperatura de aproximadamente 340°C en la salida del reactor de HDO (T_{SAL}). La alimentación de hidrógeno nuevo al reactor fue de $33.400 \text{ m}^3/\text{h}$ (NTP) y el volumen de alimentación de residuos de grasa animal de baja calidad fue de $57 \text{ m}^3/\text{h}$. 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.

El efluente del reactor de HDO se separó en una fase líquida y otra gaseosa en un separador de alta temperatura antes de introducirlo en el reactor de clarificación. El reactor de HDO se conectó a un reactor de clarificación como se muestra en la figura 1. El reactor de clarificación es un reactor de lecho percolador de lecho fijo que contiene el mismo catalizador de NiMo sulfurado sobre soporte de alúmina que el reactor de HDO (catalizador nuevo que tiene una actividad de HDO relativa comparada con la actividad del catalizador de HDO nuevo), donde la cantidad del material catalizador fue 15.000 kg. El reactor de clarificación se hizo funcionar a una presión de 5 MPa (50 bar), con una velocidad de alimentación WHSV de aproximadamente $2,7 \text{ h}^{-1}$, y la temperatura de entrada del reactor de clarificación (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 8 % en volumen de la cantidad de hidrógeno utilizada en el reactor de HDO.

La tabla 4 muestra los resultados de los ciclos de ensayo (ciclos 1-6) con una configuración como la mostrada en la figura 1, como se ha descrito anteriormente, donde un reactor de HDO va acompañado aguas abajo de un reactor de clarificación, donde los subproductos gaseosos, incluidos los compuestos que contienen nitrógeno, se eliminan entre los dos reactores. Como es evidente a partir de la tabla 4, el contenido de nitrógeno después de la etapa de clarificación 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 $\leq 0,4$ ppm en peso modificando las condiciones de procesamiento, en particular aumentando la temperatura de procesamiento del reactor de clarificación. La impureza de nitrógeno final fue $\leq 0,3$ ppm en peso en todos los ciclos (1-6). El aumento de la temperatura en el reactor de HDO normalmente conduce a reacciones incontrolables que causan malas propiedades en frío en el producto isomerizado final. Después de la hidrodesoxigenación y la clarificación, el efluente paraafínico líquido final se hidroisomerizó en un reactor de isomerización. La isomerización se llevó a cabo en un reactor de lecho percolador de lecho fijo en presencia de un catalizador de Pt-SAPO a una presión de 4 MPa (40 bar), con una WHSV de $1,5 \text{ h}^{-1}$ y a una temperatura de reacción de 328°C . La relación entre el hidrógeno y la alimentación fue de 300 litros normales de H_2 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 la separación por destilación se obtuvo un corte de combustible de aviación que tenía una temperatura de corte T10 ($^\circ\text{C}$) de 185 a 205, una temperatura de corte T90 ($^\circ\text{C}$) de 270 a 295°C y un punto de ebullición final ($^\circ\text{C}$) de 275 a 300°C , cumpliendo con la norma ASTM D7566 (2016), especificación del anexo A2, que tiene una densidad inferior a $772 \text{ kg}/\text{m}^3$ (medido conforme a la norma ASTM 4052 (2018)) y un punto de enturbiamiento 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 un 60 % en peso.

Tabla 4. Reactor de HDO y reactor de clarificación - catalizador nuevo - Figura 1

		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de clarificación (110)	% en peso	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,8
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 a HDO (104)	ppm en peso	25	75	150	300	500	1000
Contenido de N en la alimentación de HDO diluido 1:6 con reciclado de HDO	ppm en peso	5	14	28	56	92	183
Contenido de N antes de entrar al reactor de clarificación (108)	ppm en peso	2,7	7,2	14	27	44	86
Contenido de N antes de entrar en el reactor de isomerización. (115)	ppm en peso	<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

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 del ejemplo 1 y esencialmente las mismas condiciones de funcionamiento (temperatura, presión, catalizadores, etc.) se utilizaron como en el ejemplo 1, con la excepción de que en esta configuración de reactor no había reactor de clarificación (102) aguas abajo del reactor de 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 a una presión de 5 MPa (50 bar), una velocidad de alimentación al reactor de HDO de 48.000 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 de HDO (T_{EN}), dando como resultado una temperatura de aproximadamente 340 °C en la salida del reactor de HDO (T_{SAL}). La alimentación de hidrógeno nuevo al reactor fue de 33.400 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.

La tabla 5 muestra los resultados de los ciclos en un solo reactor de 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.

Tal como se puede observar a partir de la tabla 5, el contenido de nitrógeno antes del reactor de isomerización de todos los ciclos (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 de una manera tan eficaz como en el caso de dividir el volumen del catalizador en dos reactores separados y eliminar la fase gaseosa entre estos dos reactores.

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 el ciclo 12, donde el contenido inicial de nitrógeno era de 1000 ppm.

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

		Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10	Ciclo 11	Ciclo 12
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de isomerización	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Contenido de N en la alimentación a HDO	ppm	25	75	150	300	500	1000
Contenido de N en la alimentación de HDO diluido 1:6 con reciclado de HDO	ppm en peso	5	14	28	55	90	180
Contenido de N en efluente líquido (108)	ppm	2,5	6,8	13	25	42	83
Contenido de N antes del reactor de isomerización	ppm	0,6	0,9	1,1	1,5	2,0	2,9
Índice de bromo	mg/100 g	87	113	134	159	183	219

Ejemplo comparativo 2

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 de HDO en serie y que no hubo eliminación de gas después del primer reactor de HDO antes de introducir la alimentación (306) en el segundo reactor de HDO (302) aguas abajo del primer reactor de HDO (301). Se instaló un lecho catalítico similar al lecho catalítico del reactor de clarificación 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 de 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.

ES 3 018 108 T3

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

Tal como se puede observar a partir de la tabla 6, el contenido de nitrógeno de todos los ciclos (13-18) provocó contenidos de nitrógeno mucho más altos en comparación con los contenidos de nitrógeno en el ejemplo 1.

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. Sin embargo, cuando la cantidad de nitrógeno aumenta a 150 ppm o más en la alimentación nueva, el nitrógeno restante después de los reactores de HDO y clarificación 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 ciclo 18, donde el contenido inicial de nitrógeno era de 1000 ppm.

Tabla 6 - dos reactores de HDO - catalizador nuevo - Figura 3

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

Ejemplo 2 - Catalizador envejecido

Durante el funcionamiento, la actividad del catalizador en el lecho catalítico de HDO tiende a disminuir, llegando finalmente al final de su vida útil y requiriendo un cambio del material del catalizador.

El siguiente ciclo 20 muestra los resultados obtenidos cuando se utiliza un lecho catalítico de HDO después de un tiempo considerable de funcionamiento (es decir, cuando se llega al final de la serie de ciclos) en un momento en el que la actividad del lecho catalítico ha disminuido hasta dos tercios de su valor inicial para el lecho catalítico nuevo. Los ejemplos comparativos 1 y 2 (ciclos 19 y 21) también se han repetido con catalizadores envejecidos que tienen actividades más bajas. Las condiciones de reacción de los ciclos 19, 20 y 21 son las descritas en el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 2, respectivamente, con la excepción de que la temperatura de HDO se aumentó como se explica a continuación.

El rendimiento del reactor de HDO se degrada a medida que disminuye la actividad del catalizador hacia el final de su ciclo de funcionamiento. Esta desactivación gradual del catalizador se puede compensar en cierta medida aumentando la temperatura del lecho catalítico de HDO. En este ejemplo, la temperatura de los reactores de HDO (T_{EN}) se incrementó aproximadamente 11 °C, de aproximadamente 309 a aproximadamente 320 °C al final de la serie de ciclos del catalizador.

Como puede observarse a partir de los resultados de la tabla 7, a continuación, la configuración del reactor según la invención sigue eliminando eficazmente el contenido de nitrógeno cuando se utilizan catalizadores que están alcanzando el final de la serie de ciclos.

Tabla 7. Pruebas realizadas con diferentes configuraciones de reactor según las figuras 1, 2 y 3 con lechos catalíticos envejecidos (al final de la serie de ciclos).

		Ciclo 19 Figura 2	Ciclo 20 Figura 1	Ciclo 21 Figura 3
Actividad relativa del catalizador de HDO en comparación con el catalizador nuevo	%	75	68	75
Actividad relativa del catalizador del reactor de clarificación/segundo reactor de HDO en comparación con el catalizador nuevo	%	-	98	75
Alimentación sin reaccionar frente a contenido de parafina a la entrada en el reactor de clarificación/segundo reactor de HDO	%	-	1,3	0,8
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de isomerización	%	0,2	0,1	0,2
Contenido de N en la alimentación al primer reactor de HDO	ppm	1000	1000	1000
Contenido de N antes de entrar en el reactor de isomerización	ppm	3,0	<0,3	2,6
Índice de bromo	mg/100 g	225	<20	207

Ejemplo 3 - Catalizador envejecido más allá del final de la serie de ciclos

Las configuraciones del reactor representadas en el ejemplo 1 (figura 1) y en los ejemplos comparativos 1 (figura 2) y 2 (figura 3) se utilizaron durante un período de tiempo prolongado en comparación con el ejemplo 2 (experimento al final de la serie de ciclos). El ciclo de funcionamiento se prolongó hasta un punto en donde la actividad del catalizador del reactor de HDO se redujo hasta el 60 % de su actividad en comparación con un catalizador de HDO nuevo.

Esta degradación gradual del lecho catalítico ya no se compensaba aumentando la temperatura de los lechos catalíticos de HDO, como se hizo en los experimentos al final de la serie de ciclos (tabla 7), debido al riesgo de aparición de productos indeseados. Las temperaturas se mantuvieron en los mismos valores que en las mediciones al final de la serie de ciclos del ejemplo 2.

Los resultados sobre la eficacia de eliminación de nitrógeno de los ciclos de análisis prolongados de la tabla 8 muestran que la configuración del reactor que tiene el catalizador de HDO conectado a un lecho de reactor de clarificación con eliminación de subproductos gaseosos (figura 1), incluidos los compuestos que contienen nitrógeno, era capaz de mantener un nivel muy bajo de impurezas de nitrógeno, $\leq 0,3$ ppm. En las configuraciones comparativas de los reactores (figuras 2 y 3), el nivel de residuos de nitrógeno empezó a aumentar, a 4,5 ppm y 4,2 ppm para la configuración del reactor con un único lecho catalítico de HDO y la configuración del reactor con dos lechos catalíticos de HDO en secuencia, respectivamente.

Los resultados mostrados en la tabla 7 muestran, por consiguiente, que la configuración del reactor de acuerdo con la invención permite un funcionamiento continuado más allá de una desactivación del catalizador, que normalmente se caracterizaría por estar al final de la serie de ciclos.

Tabla 8. Pruebas realizadas con diferentes configuraciones del reactor durante un periodo de tiempo prolongado más allá del tiempo típico de final de la serie de ciclos.

		Ciclo 22 Figura 2	Ciclo 23 Figura 1	Ciclo 24 Figura 3
Actividad relativa del catalizador de HDO comparada con la actividad del catalizador de HDO nuevo	%	70	60	70
Actividad relativa del catalizador del reactor de clarificación/segundo reactor de HDO en comparación con el catalizador nuevo	%	-	96	70
Alimentación sin reaccionar frente a contenido de parafina a la entrada en el reactor de clarificación/segundo reactor de HDO	%	-	2,0	1,1
Alimentación sin reaccionar frente al contenido de parafina en la entrada al reactor de isomerización	%	0,3	0,1	0,3
Contenido de N en la alimentación al primer reactor de HDO	ppm en peso	1000	1000	1000
Contenido de N antes de entrar en el reactor de isomerización	ppm en peso	4,5	<0,3	4,2

(continuación)

		Ciclo 22 Figura 2	Ciclo 23 Figura 1	Ciclo 24 Figura 3
Índice de bromo	mg/100 g	311	<20	260
Contenido de N en el efluente (106, 206, 306) del primer reactor de HDO	ppm en peso	182	187	178

El contenido final de impurezas de nitrógeno puede reducirse aún más aumentando la temperatura de procesamiento del reactor de clarificación. Esto, sin embargo, no se aplica al reactor de HDO; si se aumenta la temperatura de procesamiento del reactor de HDO, esto lleva normalmente a reacciones incontrolables y peores propiedades en frío.

La tabla 4 muestra los resultados de los ciclos de prueba (experimentos 1-6) con una configuración como la mostrada en la figura 1, que incluye un reactor de HDO acompañado aguas abajo por un reactor de clarificación, teniendo ambos reactores lechos catalíticos nuevos, y en los que los subproductos gaseosos, incluidos los compuestos que contienen nitrógeno, se eliminan entre los dos reactores.

De manera notable, a pesar del aumento de la cantidad de nitrógeno en la corriente de efluente paraafínico líquido tras el HDO que entra en el reactor de clarificación, la cantidad final de nitrógeno determinada en la corriente de entrada al reactor de isomerización seguía siendo muy baja.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar hidrocarburos a partir de una materia prima de hidrocarburos oxigenados, que tiene una impureza de nitrógeno de 300 ppm en peso o más, medido como nitrógeno elemental, que comprende:

- un primer reactor de hidrotratamiento (101) que comprende al menos una zona catalítica (105), en la que una corriente de entrada del hidrotratamiento que comprende la materia prima de hidrocarburos oxigenados (104), y un agente diluyente de hidrocarburos (126) se introduce en la zona catalítica junto con un gas rico en hidrógeno (120), a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos una hidrodesoxigenación y una hidrodesnitrificación hasta un punto en donde un primer efluente hidrotratado (106) del primer reactor de hidrotratamiento contiene principalmente hidrocarburos, y en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se ha convertido en ≥ 95 % de hidrocarburos;
- el primer efluente hidrotratado (106) procedente del primer reactor de hidrotratamiento se somete a una etapa de separación (107) donde al menos una parte del primer efluente hidrotratado (106) se separa en una fracción gaseosa (121) y un primer líquido hidrotratado (108), donde el primer líquido hidrotratado contiene ≥ 95 % en peso de hidrocarburos y > 1 ppm en peso de nitrógeno;
- al menos una parte del primer líquido hidrotratado (108) y un gas rico en hidrógeno (120) se introducen en un segundo reactor de hidrotratamiento (102) que comprende al menos una zona catalítica a una temperatura de entrada que es superior a la temperatura de entrada en el primer reactor de hidrotratamiento y a una presión que provoca hidrodesoxigenación e hidrodesnitrificación, donde el primer líquido hidrotratado no se mezcla con una alimentación cuyo contenido de oxígeno sea superior al contenido de oxígeno del primer líquido hidrotratado y donde el primer líquido hidrotratado no se mezcla con una alimentación cuyo contenido de nitrógeno sea superior al contenido de nitrógeno del primer líquido hidrotratado;
- el segundo efluente hidrotratado (130) procedente del segundo reactor de hidrotratamiento (102) se somete a una o más etapas de separación (111 y/o 114), donde el segundo efluente hidrotratado (130) se separa en una fracción gaseosa (113) y un segundo líquido hidrotratado (112) y/o un líquido hidrotratado extraído (115), donde el segundo líquido hidrotratado (112) y/o un líquido hidrotratado extraído (115) 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, isomerizando el segundo líquido hidrotratado (112) o el líquido hidrotratado extraído (115) en un primer reactor de isomerización (103) que comprenda al menos una zona catalítica, en el que el segundo líquido hidrotratado y un gas rico en hidrógeno (120) con ≤ 1 ppm (mol/mol) de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental, se introducen en la zona catalítica a una temperatura de entrada y a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116);
- el primer efluente isomerizado (116) procedente del primer reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación (117), donde el primer efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119), 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 el segundo líquido hidrotratado; y

en donde la temperatura de entrada y la presión del primer reactor de hidrotratamiento (101) son de 200-400 °C y de 1-15 MPa (10-150 bar); y

en donde la temperatura de entrada y la presión del segundo reactor de hidrotratamiento (102) son de 250-450 °C y 1-15 MPa (10-150 bar).

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de separación incluye someter el segundo líquido hidrotratado (112) o el segundo efluente hidrotratado (130) a una etapa de extracción (114), en donde el segundo líquido hidrotratado o el segundo efluente hidrotratado se extraen con un gas de extracción (120) haciendo que el líquido hidrotratado extraído (115) tenga $\leq 0,4$ ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental;

- isomerizando el líquido hidrotratado extraído (115) en un primer reactor de isomerización (103) que comprende al menos una zona catalítica, en el que el líquido hidrotratado extraído (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 a una presión que provocan al menos la hidroisomerización para producir un primer efluente de isomerización (116);
- el primer efluente isomerizado (116) procedente del primer reactor de isomerización (103) se somete a una etapa de separación (117), donde el primer efluente isomerizado (116) se separa en una fracción gaseosa (118) y un primer líquido isomerizado (119), 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 primer líquido isomerizado (119) se separa en al menos un combustible de aviación que tiene un punto de enturbiamiento 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 primer efluente hidrotratado (106) hasta el punto de que el primer líquido

hidrotratado (**108**) tiene una temperatura por debajo de la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento, preferentemente, donde el primer líquido hidrotratado (**108**) tiene una temperatura al menos 50 °C inferior a la temperatura de entrada de la primera zona catalítica del primer reactor de hidrotratamiento.

- 5 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde no se introduce un agente diluyente de hidrocarburos en el segundo reactor de hidrotratamiento (**102**).
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el grado de hidrodesoxigenación e hidrodesnitrificación en el primer reactor de hidrotratamiento se controla de tal manera que en el segundo reactor de hidrotratamiento el aumento de temperatura entre la entrada y la salida del reactor no sea superior a 10 °C.
- 10 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la zona o las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento (**101**) tienen una actividad de hidrodesoxigenación menor que la zona o las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento (**102**).
- 15 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas rico en hidrógeno (**120**) utilizado en el segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) contiene ≤5 ppm en peso de impurezas de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.
- 20 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de entrada y la presión del primer reactor de hidrotratamiento (**101**) son de 250-380 °C y de 2-12 MPa (20-120 bar), tal como de 280-360 °C y de 3-10 MPa (30-100 bar).
- 25 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer reactor de hidrotratamiento (**101**) comprende al menos tres zonas catalíticas.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las zonas catalíticas del primer reactor de hidrotratamiento pueden 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, las zonas catalíticas comprenden uno o más catalizadores seleccionados entre CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.
- 30 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer reactor de hidrotratamiento (**101**) funciona a una WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 NI H₂/l de alimentación.
- 35 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de entrada y la presión del segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) son de 300-430 °C y 2-12 MPa (20-120 bar), tal como 330-410 °C y 3-10 MPa (30-100 bar).
- 40 14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) tiene una única zona catalítica.
- 45 15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las zonas catalíticas del segundo reactor de hidrotratamiento comprenden 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, las zonas catalíticas comprenden uno o más catalizadores seleccionados entre CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina.
- 50 16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo reactor de hidrotratamiento (**102**) funciona a una WHSV en el intervalo de 0,5-3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 NI H₂/l de alimentación.
- 55 17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de entrada y la presión del primer reactor de isomerización (**103**) son de 280-370 °C y 2-5 MPa (20-50 bar).
- 60 18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las zonas catalíticas del primer reactor de isomerización comprenden uno o más catalizadores que comprenden un metal del Grupo VIII sobre un soporte, donde el soporte se selecciona entre sílice, alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro, zirconia, que se pueden usar en solitario o como una mezcla, preferentemente sílice y/o alúmina.
- 65 19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el uno o más catalizadores comprenden además un tamiz molecular, tal como una zeolita.

20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el reactor de isomerización (**103**) funciona a una WHSV en el intervalo de 0,5 a 1 h⁻¹; y a un flujo de H₂ de 300-500 NI H₂/l de alimentación.
- 5 21. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer líquido isomerizado tiene una proporción entre isoparafina y n-parafina superior a 1, tal como de 1 a 2,5.
22. 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.
- 10 23. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-21, en donde el primer efluente hidrotratado (**106**) del primer reactor de hidrotratamiento tiene una impureza de nitrógeno de 100 a 500 ppm en peso o más.
- 15 24. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el segundo líquido hidrotratado (**112**) y/o un líquido hidrotratado extraído (**115**) contiene ≥99 % en peso de hidrocarburos y ≤0,3 ppm en peso de nitrógeno, medido como nitrógeno elemental.
25. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente diluyente de hidrocarburos (126) es un producto reciclado.
- 20 26. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados puede contener un 25 % en peso o más de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos.
27. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima de hidrocarburos oxigenados se puede seleccionar entre aceites vegetales y grasas animales.

Figura 1

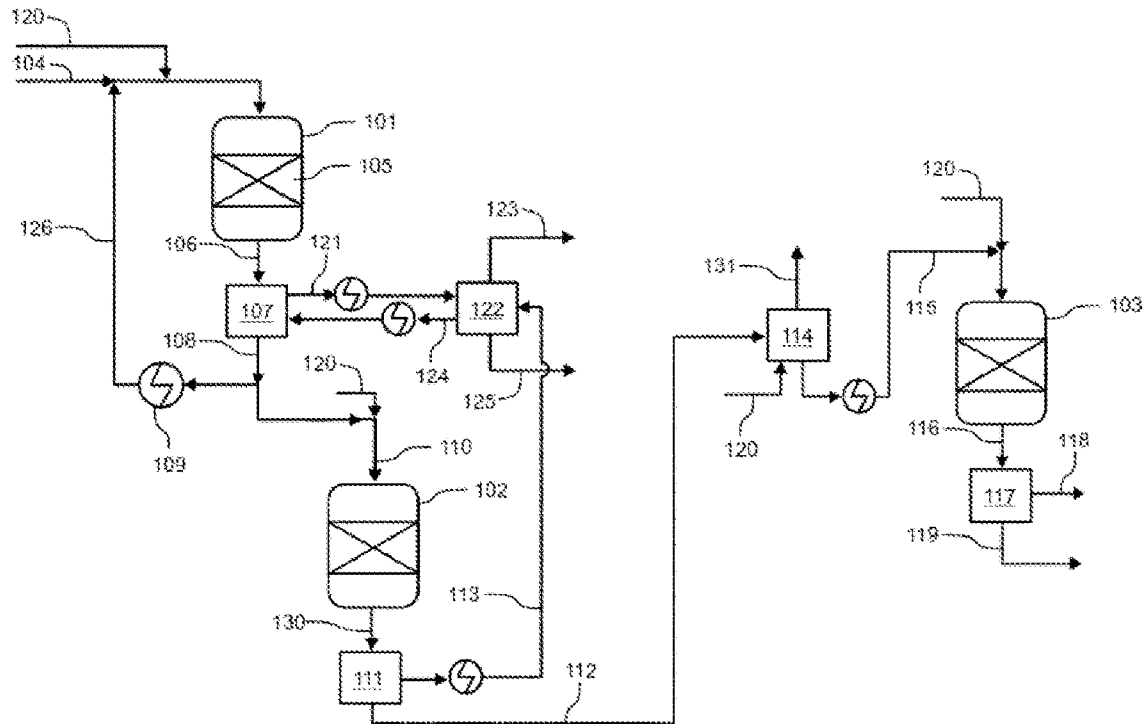


Figura 2

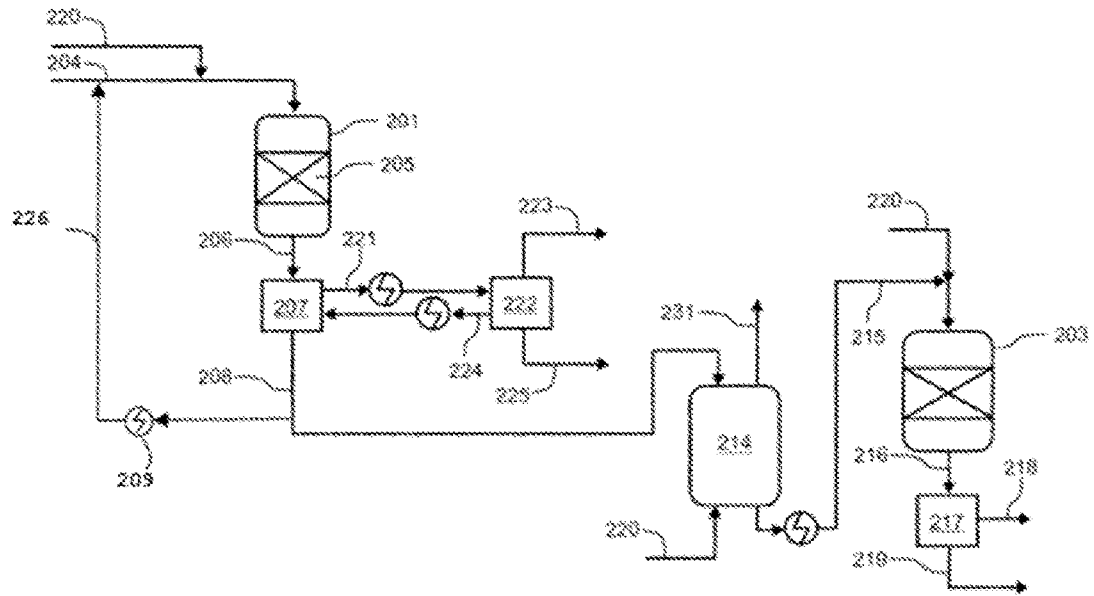


Figura 3

