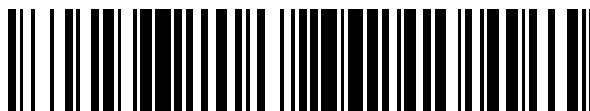


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 893**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/20** (2006.01)

**C10G 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012** **E 12290366 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021** **EP 2592062**

54 Título: **Producción de combustibles parafínicos a partir de materiales renovables mediante un procedimiento de hidrotratamiento en continuo que comprende una etapa de pretratamiento con hidrógeno**

30 Prioridad:

**08.11.2011 FR 1103412**

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

**11.11.2021**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)**  
**1 & 4 avenue de Bois-Préau**  
**92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**DUPASSIEUX, NATHALIE y**  
**CHAPUS, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 875 893 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

Producción de combustibles parafínicos a partir de materiales renovables mediante un procedimiento de hidrot ratamiento en continuo que comprende una etapa de pretratamiento con hidrógeno

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos parafínicos utilizables como combustibles mediante hidrot ratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables tales como aceites y grasas de origen vegetal o animal. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos parafínicos por hidrot ratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables, en el que se integra una etapa de pretratamiento minucioso, que permite la eliminación de impurezas inorgánicas contenidas en dichas cargas, aguas arriba de las zonas catalíticas en lechos fijos de hidrot ratamiento.

El contexto internacional actual está marcado, en primer lugar, por el rápido crecimiento de la necesidad de combustibles, en particular a base de gasóleo y queroseno, y después por la importancia de las cuestiones relacionadas con el calentamiento global y la emisión de gases de efecto invernadero. Esto da como resultado la voluntad de reducir la dependencia energética de las materias primas de origen fósil y de reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>. En este contexto, la búsqueda de nuevas cargas procedentes de fuentes renovables constituye un desafío de creciente importancia. Entre estas cargas se pueden citar, por ejemplo, los aceites vegetales (alimenticios o no) o procedentes de algas, y grasas animales.

Estas cargas se componen principalmente de triglicéridos y de ácidos grasos libres, comprendiendo estas moléculas unas cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 24, y un número de insaturaciones generalmente comprendido entre 0 y 3, con valores más elevados para los aceites de algas, por ejemplo.

La masa molecular muy elevada (> 600 g/mol) de los triglicéridos y la viscosidad elevada de las cargas en cuestión hacen que su uso directo o en mezcla en las bases de combustible planteen dificultades para los motores modernos. Sin embargo, las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los triglicéridos son esencialmente lineales y su longitud (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en las bases de combustible.

Por lo tanto, es necesario transformar estas cargas para obtener bases de combustible (incluido el diésel y el queroseno) de buena calidad que respondan especialmente a las especificaciones directamente o después de mezclarlas con otros cortes procedentes del petróleo crudo. El diésel debe cumplir con la especificación EN590 y el queroseno debe cumplir con los requisitos descritos en el "International Air Transport Association matériel (IATA) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications" como ASTM D1655.

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

Durante el hidrot ratamiento, las reacciones experimentadas por la carga que contiene los triglicéridos son las siguientes:

- la reacción de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos de los triglicéridos y ésteres,
- las reacciones de desoxigenaciones según dos vías de reacción:
  - hidrodeseoxigenación (HDO) que conduce a la formación de agua por consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos con un número de carbonos (C<sub>n</sub>) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales,
  - descarboxilación/descarbonilación que conduce a la formación de óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO<sub>2</sub>) y a la formación de hidrocarburos que contienen un carbono menos (C<sub>n-1</sub>) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales,
- las reacciones de hidrodese nitrogenación (HDN), por la cual se designan las reacciones HDN que permiten eliminar el nitrógeno de la carga con la producción de NH<sub>3</sub>.

La hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas (dobles enlaces carbono-carbono) es altamente exotérmica, y el aumento de temperatura provocado por la liberación de calor puede conducir a niveles de temperatura en los que la parte de las reacciones de descarboxilación se vuelve significativa. Las reacciones de hidrodeseoxigenación, incluyendo las reacciones de descarboxilación, también son reacciones exotérmicas. La hidrodeseoxigenación se ve generalmente favorecida a una temperatura más baja con respecto a la descarboxilación/descarbonilación. Las reacciones de hidrodese nitrogenación son más difíciles y requieren temperaturas más altas que la hidrogenación y la hidrodeseoxigenación. La hidrodese nitrogenación es generalmente necesaria, ya que los compuestos nitrogenados son inhibidores de los catalizadores de hidroisomerización que se utilizan opcionalmente después del hidrot ratamiento. La hidroisomerización permite mejorar las propiedades en frío

de las bases de combustible después del hidrot ratamiento, especialmente cuando se tiene como objetivo la producción de queroseno.

5 Por consiguiente, es necesario un control estricto de la temperatura en la sección de hidrot ratamiento, una temperatura demasiado alta presenta los inconvenientes de favorecer reacciones secundarias indeseables como la polimerización, el craqueo, el depósito de coque y la desactivación del catalizador.

10 Por otro lado, dichas cargas procedentes de fuentes renovables también contienen cantidades significativas de impurezas. Dichas impurezas pueden contener al menos un elemento inorgánico. Dichas impurezas que contienen al menos un elemento inorgánico comprenden esencialmente compuestos que contienen fósforo tales como los fosfolípidos, que son agentes emulsionantes y tensioactivos que entorpecen las operaciones de refinado y que pertenecen a la familia de los compuestos glicerídicos. Dichas impurezas que contienen al menos un elemento inorgánico también pueden comprender elementos alcalinotérreos tales como sales de ácidos fosfatídicos o también metales, metales alcalinos, clorofilas o de transición en diversas formas.

15 Los fosfolípidos complejos y polares son moléculas anfífilas que poseen una "cabeza" apolar lipófila constituida de dos ácidos grasos, y una "cabeza" polar hidrófila basada en el acoplamiento de un ácido fosfórico y una función de la naturaleza variable (amino-alcohol, polioliol, etc.). Dichas impurezas también pueden ser orgánicas. Dichas impurezas orgánicas comprenden esencialmente nitrógeno, tales como los esfingolípidos y los derivados de clorofilas no quelatados.

20 En efecto, dichas impurezas que contienen al menos un elemento inorgánico, contenidas en dichas cargas, son miscibles en aceite en condiciones de hidrot ratamiento. Durante la transformación de los triglicéridos y/o ácidos grasos en hidrocarburos parafínicos, dichas impurezas se descomponen y después sus residuos inorgánicos se combinan para formar sales no miscibles que precipitan, por ejemplo, en forma de fosfatos mixtos de calcio y/o de magnesio del tipo  $C_xMg_y(PO_4)_z$ , insolubles en el medio de reacción. La precipitación de dichas sales provoca la acumulación de sólidos inorgánicos en el lecho catalítico y, en consecuencia, un aumento de la pérdida de carga en el reactor, la obstrucción del lecho catalítico y la desactivación del catalizador de hidrot ratamiento por obstrucción de los poros. La duración del ciclo se encuentra reducida por la presencia de estas impurezas. Además, las impurezas orgánicas nitrogenadas y las impurezas nitrogenadas que contienen al menos un elemento inorgánico presente en dicha carga no se eliminan totalmente durante la etapa de hidrot ratamiento. Esto da como resultado una pérdida de rendimiento de la etapa opcional de hidroisomerización aguas abajo.

35 La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de hidrot ratamiento de cargas renovables que permita favorecer principalmente las reacciones de hidrodeseoxigenación mediante la formación de agua, permitiendo al mismo tiempo:

- 40 - realizar eficazmente, por este mismo procedimiento, la hidrodeseoxigenación necesaria para preservar la actividad catalítica de la sección opcional de hidroisomerización, y
- 45 - limitar la obstrucción del o de los lechos catalíticos que contienen el catalizador de hidrot ratamiento, la desactivación de dicho catalizador y, de este modo, la pérdida de carga relacionada con la acumulación de sólidos inorgánicos en el o los lechos catalíticos mediante la aplicación aguas arriba de dicho o dichos lechos catalíticos, de una etapa específica de pretratamiento en presencia de un flujo de hidrógeno, permitiendo al mismo tiempo la eliminación de las impurezas inorgánicas presentes en dicha carga, y la hidrogenación al menos parcial de las insaturaciones de los triglicéridos de dicha carga.

50 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de hidrot ratamiento de cargas renovables que permita favorecer principalmente las reacciones de hidrodeseoxigenación y así maximizar el rendimiento de los hidrocarburos parafínicos, mejorando al mismo tiempo la vida útil del sistema catalítico de hidrot ratamiento mediante la eliminación de las especies insolubles obstructoras.

55 Estado de la técnica

Los documentos US 2010/0133144 y US 7,232,935 describen un procedimiento para producir hidrocarburos parafínicos a partir de una carga renovable.

60 Numerosos documentos de la técnica anterior proponen procedimientos de hidrot ratamiento de cargas renovables que implementan una etapa de pretratamiento opcional aguas arriba del hidrot ratamiento.

65 El documento US 2009/0318737 describe un procedimiento para producir combustibles, y en particular gasoil a partir de materias primas renovables tales como aceites y grasas de origen vegetal y animal. El procedimiento consiste en tratar una primera parte de una materia prima renovable por hidrogenación y desoxigenación en una primera zona de reacción, y una segunda parte de una materia prima renovable por hidrogenación y desoxigenación en una segunda

zona de reacción. Una parte del producto de hidrocarburo parafínico obtenido se recicla en la primera zona de reacción para aumentar la solubilidad del hidrógeno en la mezcla de reacción usando una proporción de reciclaje en la primera parte de materias primas renovables de comprendida entre 2 y 8 en volumen (proporción másica entre 1,7 y 6,9). El hecho de maximizar la cantidad de hidrógeno en la fase líquida permite reducir la tasa de desactivación del catalizador, lo que permite reducir la presión, favorecer las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y reducir las reacciones de hidrodeseoxigenación, y, por lo tanto, reducir el consumo de hidrógeno. No se proporciona información alguna en cuanto a la cantidad de nitrógeno en las materias primas y los efluentes parafínicos. La carga procedente de materias primas renovables puede sufrir ventajosamente una etapa de pretratamiento a fin de eliminar los contaminantes tales como, por ejemplo, los metales alcalinos presentes en dicha carga. La etapa de pretratamiento puede consistir en un intercambio de iones sobre una resina, un lavado ácido, el uso de lechos de protección con o sin catalizador de desmetalización, o la extracción con disolvente, y la filtración.

La solicitud de patente EP 2 226 375 propone un procedimiento de hidrogenación en continuo de una carga procedente de fuentes renovables que contienen triglicéridos en un sistema de reactor de lecho fijo que tienen varios lechos catalíticos dispuestos en serie y que comprenden un catalizador de hidrogenación que utiliza menos reciclaje y que, por consiguiente, requieren una transformación limitada de las unidades existentes. La carga se introduce mediante inyección escalonada para que los diferentes lechos catalíticos reciban cada vez más carga en el sentido de flujo. El líquido reciclado se agrega solo aguas arriba de la primera zona catalítica. Esta limitación de la cantidad de producto reciclado en el reactor permite limitar el caudal total en el reactor, y después la carga hidráulica aguas abajo del reactor. El intervalo preferido de reciclaje total de la carga fresca es menor que 1, y preferentemente menor que 0,5 en peso. La relación de diluyente con respecto a la carga fresca que entra en cada lecho catalítico es menor o igual a 4 en peso. La temperatura de entrada es idéntica para cada lecho.

La solicitud EP 2 226 375 favorece la vía de hidrodeseoxigenación por eliminación de oxígeno y la formación de agua, en lugar de la eliminación de oxígeno mediante reacciones de descarboxilación gracias al control de las temperaturas de entrada en los lechos catalíticos. El documento EP 2 226 375 no menciona el problema de la presencia de contaminantes inorgánicos en dicha carga.

La solicitud de patente US 2009/0266743 describe un procedimiento de tratamiento de una carga que contiene triglicéridos solos o en mezcla con una carga hidrocarbonada tal como, por ejemplo, una carga de destilado medio y en particular una carga de gasóleo. El procedimiento de tratamiento consiste en un pretratamiento térmico de dicha carga a una temperatura comprendida entre 40 y 540°C, eventualmente en presencia de un gas tal como hidrógeno, nitrógeno, helio, monóxido de carbono y dióxido de carbono, seguido por un hidrotratamiento para producir un combustible de tipo gasóleo.

La solicitante ha observado que la cantidad de nitrógeno en la materia prima renovable puede variar considerablemente según el origen de la materia. En particular, la cantidad de nitrógeno es generalmente más elevada en las grasas animales que en los aceites vegetales. Además, el ajuste de la temperatura en las diversas zonas catalíticas del reactor de hidrotratamiento a niveles tan bajos como sea posible, con el fin de favorecer las reacciones de hidrodeseoxigenación que conducen a la formación de agua, puede provocar dificultades para alcanzar niveles bajos de la cantidad de nitrógeno en el combustible parafínico producido después del hidrotratamiento. Por lo tanto, es bien sabido que las reacciones de hidrodeseoxigenación (HDS) o las reacciones de hidrodeseoxigenación (HDO), y, por consiguiente, requieren temperaturas más elevadas para alcanzar el mismo nivel. Una cantidad demasiado elevada de compuestos nitrogenados en el combustible parafínico producido por el procedimiento de hidrotratamiento provoca un rendimiento inferior en la hidroisomerización opcional aguas abajo. La hidroisomerización (HIS) puede ser ventajosa para producir diésel con propiedades mejoradas de flujo en frío y/o para producir queroseno que cumpla con las especificaciones del punto de desaparición de cristales (freezing point según el término anglosajón). Con el fin de compensar este efecto, sería entonces necesario aumentar la severidad de la sección HIS, que conduciría a un rendimiento menor de productos valiosos como el combustible diésel y el queroseno, y a un ciclo reducido, y, por consiguiente, a un aumento de los costes de explotación.

Por lo tanto, la solicitante ha aplicado, aguas arriba del o de los lechos catalíticos que contienen el catalizador de hidrotratamiento, y a fin de aumentar la vida útil de dicho catalizador de hidrotratamiento, una etapa de pretratamiento minucioso de dicha carga en presencia de un flujo de hidrógeno, que permite la eliminación de contaminantes inorgánicos, insolubles en condiciones de hidrotratamiento, presentes en dicha carga, y la hidrogenación al menos parcial de las insaturaciones de los triglicéridos de dicha carga. Dicha etapa de pretratamiento específico también permite reforzar la eliminación de compuestos nitrogenados presentes en dicha carga por adsorción de compuestos nitrogenados específicos.

#### Objeto de la invención

El objetivo de la presente invención es entonces, mediante la combinación de la introducción de la carga en proporciones crecientes junto con un reciclado importante en la primera zona y la implementación de una etapa de pretratamiento específico que opera en presencia de un flujo de hidrógeno y que utiliza una parte del reciclaje, proponer un procedimiento de hidrotratamiento de cargas renovables que permita al mismo tiempo:

- permitir tanto la eliminación de impurezas inorgánicas, insolubles en condiciones de hidrot ratamiento, presentes en dicha carga, como la hidrogenación al menos parcial de las insaturaciones de los triglicéridos de dicha carga,
- 5 - favorecer principalmente las reacciones de hidrod esoxigenación por medio de la formación de agua
- realizar eficazmente mediante este mismo procedimiento la hidrod esnitrogenación necesaria para preservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización opcional
- 10 - reforzar la eliminación de compuestos nitrogenados, y
- mejorar la vida útil del sistema catalítico de hidrot ratamiento.

De este modo, la presente invención se refiere a un procedimiento de hidrot ratamiento tal como el definido en la reivindicación 1.

Un interés de la presente invención es poder efectuar la hidrod esnitrogenación y la hidrod esoxigenación en la misma zona catalítica sin tener que recurrir a un segundo reactor de hidrod esnitrogenación aguas abajo. En efecto, la introducción de la carga en proporciones crecientes, junto con un reciclaje importante en la primera zona, permite alcanzar, a través de un perfil creciente de temperatura, una zona suficientemente caliente al final de la zona catalítica para permitir la hidrod esnitrogenación manteniendo al mismo tiempo la temperatura suficientemente baja en la entrada de la zona catalítica para favorecer las reacciones de hidrod esoxigenación. Por otro lado, la etapa de pretratamiento aplicada aguas arriba del o de los lechos catalíticos que contienen los catalizadores de hidrot ratamiento también permite reforzar la eliminación de los compuestos nitrogenados presentes en dicha carga mediante la eliminación de las impurezas y, especialmente, de compuestos nitrogenados específicos tales como aminoalcoholes de tipo fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, y esfingolípidos, y clorofilas.

Otro interés de la presente invención es limitar la desactivación de dicho catalizador y la pérdida de carga relacionada con la acumulación de sólidos inorgánicos en el o los lechos catalíticos, y, de este modo, la obstrucción del o de los lechos catalíticos que contienen el catalizador de hidrot ratamiento por medio de la aplicación aguas arriba de dicho lecho o lechos catalíticos, de dicha etapa de pretratamiento específico que opera en presencia de un flujo de hidrógeno, lo que permite al mismo tiempo la eliminación de los contaminantes inorgánicos presentes en dicha carga por precipitación/cristalización y/o adsorciones en caliente, y la hidrogenación al menos parcial de las insaturaciones de los triglicéridos de dicha carga.

Dicha etapa de pretratamiento, que opera en presencia de hidrógeno, también permite un precalentamiento del efluente a hidrot ratar por medio del calor liberado por las reacciones exotérmicas de hidrogenación total o parcial de las insaturaciones de los triglicéridos. Esta etapa de pretratamiento, que opera en presencia de hidrógeno, ofrece así la posibilidad de una mejor integración térmica del procedimiento que conduce a la minimización de los caudales de reciclaje utilizados y a la reducción de los costos operativos.

Otro interés de la presente invención consiste en favorecer la vía de hidrod esoxigenación por eliminación del oxígeno y la formación de agua, en lugar de la eliminación del oxígeno mediante reacciones de descarboxilación mediante el control de las temperaturas adaptadas a la hidrod esoxigenación en la entrada de cada zona catalítica. Las ventajas que aporta esta solución son un aumento del rendimiento de hidrocarburos parafínicos, y la reducción de la cantidad de CO/CO<sub>2</sub> formado, lo que permite limitar el efecto inhibitor del CO sobre la actividad del catalizador de hidrot ratamiento. El hecho de favorecer la vía de hidrod esoxigenación también permite reducir la corrosión debida a la presencia de CO<sub>2</sub> en el reactor.

La limitación de la cantidad de producto reciclado en el reactor también permite limitar el caudal total en el reactor, y después la carga hidráulica aguas abajo del reactor.

#### Descripción

El procedimiento según la presente invención consiste en convertir en hidrocarburos parafínicos, y más precisamente en destilados medios (querosenos y/o gasóleos), una amplia gama de cargas de origen renovable, esencialmente compuestas por triglicéridos y ácidos grasos. Estas cargas se caracterizan generalmente por una masa molar elevada (más de 800 g/mol generalmente), y las cadenas de ácidos grasos que los componen tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 24, y un número de insaturaciones por cadena generalmente comprendido entre 0 y 3, con valores superiores que se pueden alcanzar con determinadas cargas específicas. Entre las cargas que se pueden convertir por el procedimiento según la presente invención, se pueden citar, no siendo esta lista exhaustiva: aceites vegetales tales como los aceites de colza, jatrofa, soja, palma, girasol, oliva, copra, camelina, los aceites de pescado o aceites de algas heterótrofas u autótrofas, o también grasas animales tales como sebo de res, o también residuos procedentes de la industria del papel (tales como "tall oil"), o mezclas de estas diversas cargas.

65

Según la invención, las cargas obtenidas de fuentes renovables se eligen entre aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres, y/o ésteres.

5 Todas estas cargas contienen contenidos altos de oxígeno, así como, en contenidos muy variables en función del origen de las cargas, cantidades significativas de impurezas que pueden contener al menos un elemento inorgánico e impurezas orgánicas que comprenden esencialmente nitrógeno, tales como se han descrito anteriormente. Dichas cargas pueden comprender generalmente una cantidad de compuestos inorgánicos comprendida entre 0,1 y 2500 ppm. Las cantidades de nitrógeno y azufre se encuentran generalmente comprendidas entre 1 ppm y 100 ppm en peso aproximadamente y preferentemente menores que 100 ppm, según su naturaleza. Pueden alcanzar hasta el 1% en peso de las cargas particulares.

15 Las cargas procedentes de fuentes renovables utilizadas en el procedimiento según la invención son brutas, o se han sometido a al menos una etapa de refinado del aceite para fines alimenticios conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo una etapa de desgomado o desfosfatación. Dichas cargas que han sufrido al menos dicha etapa de refinado se denominan semirrefinadas, y contienen al final de este tratamiento todavía hasta 20 ppm de fósforo, calcio, magnesio, hierro y/o zinc, en forma de fosfolípidos.

20 A continuación, se describirá la invención con referencia a las figuras para facilitar la comprensión, sin que las figuras limiten el carácter general de la invención.

#### Pretratamiento

25 La carga bruta o que hubiera sufrido eventualmente al menos dicha etapa de refinado, también denominada fresca total F0, se inyecta en la línea (0) representada en la figura 1.

Según la etapa a) del procedimiento según la invención, el flujo de la carga fresca total F0 total se mezcla con un flujo de RPP constituido por al menos una parte de la fracción líquida reciclada R que contiene hidrocarburos parafínicos resultantes de la etapa d) de separación y con un flujo de gas rico en hidrógeno H<sub>2</sub>P.

30 En efecto, según la invención, al menos una parte R de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos producidos por el procedimiento de tratamiento según la invención y resultante de la etapa de separación d) se recicla y se divide en al menos un flujo RLC, que se recicla aguas arriba de las zonas catalíticas según la etapa e) del procedimiento según la invención, y en un flujo RPP constituido por al menos una parte de la fracción líquida R que contiene los hidrocarburos parafínicos, reciclado aguas arriba de la zona de pretratamiento.

35 Preferentemente, dicho flujo de gas rico en hidrógeno H<sub>2</sub>P está constituido por al menos una parte de la fracción gaseosa resultante de la etapa de separación d) que ha sufrido una etapa de purificación, eventualmente mezclada con hidrógeno fresco.

40 Preferentemente, el flujo de la carga fresca total F0 se mezcla con dichos flujos RPP y H<sub>2</sub>P en un equipo que permite el contacto del flujo y la mezcla homogénea de dichos flujos.

45 Según la invención, la mezcla de la carga fresca total F0 y de dichos flujos RPP y H<sub>2</sub>P se lleva a una temperatura comprendida entre 160 y 210°C. Ventajosamente, dicha mezcla se puede calentar mediante el aporte de calor de los flujos RPP y H<sub>2</sub>P. En el caso en el que el calor aportado por los flujos RPP y H<sub>2</sub>P sea insuficiente, dicha mezcla se calienta ventajosamente por cualquier medio conocido por el experto en la materia tales como, por ejemplo, el paso por un intercambiador, o un horno.

50 La proporción del flujo RPP introducida en la etapa a) del procedimiento según la invención con respecto al flujo de carga fresca total F0 es tal que la relación de caudal másico RPP/F0 está comprendida entre 0,1 y 5, preferentemente entre 0,5 y 3, y de manera preferida entre 1 y 3.

55 La proporción del flujo H<sub>2</sub>P introducida en la etapa a) del procedimiento según la invención con respecto al flujo total de carga fresca F0 es tal que la relación entre el caudal volumétrico normal del flujo rico en hidrógeno y el flujo volumétrico de carga fresca H<sub>2</sub>P/F0 está comprendida entre 300 y 1000NL/L, y de manera preferida entre 400 y 900NL/L.

60 Según la etapa b) del procedimiento según la invención, dicha mezcla se introduce, a través del conducto (1), en una zona de pretratamiento F-01 representada en la figura, en la que se realiza el flujo de la mezcla a través de un medio poroso constituido por un lecho de partículas denominado lecho fijo, estando constituido dicho lecho de partículas por materiales sólidos catalíticos mezclados o no con materiales sólidos no catalíticos, y presentando dicho lecho fijo una tasa de vacío comprendida entre 0,25 y 0,8.

65 Dichas partículas constituidas de materiales sólidos catalíticos mezclados o no con materiales sólidos no catalíticos presentan ventajosamente una superficie específica comprendida entre 0,5 y 320 m<sup>2</sup>/g.

Según la invención, dichos materiales sólidos catalíticos utilizados en la etapa b) de pretratamiento son idénticos a los catalizadores utilizados en la etapa c) de hidrotratamiento. Dichos catalizadores se describen en detalle a continuación.

5 Dichos materiales sólidos catalíticos también pueden utilizarse ventajosamente como catalizadores usados procedentes de los procedimientos de refinado o tratamientos de aceites vegetales.

10 Según la invención, los materiales sólidos no catalíticos utilizados en la etapa b) de pretratamiento del procedimiento según la invención son materiales sólidos desprovistos de metales catalíticos seleccionados de los grupos 6 y 8 a 12 de la tabla periódica. Los materiales sólidos no catalíticos utilizados en la etapa b) de pretratamiento del procedimiento según la invención se seleccionan ventajosamente entre los óxidos refractarios porosos, preferentemente seleccionados entre alúmina, sílice, alúmina activada, sílice-alúminas, óxidos metálicos, y óxidos no metálicos. Dichos materiales sólidos no catalíticos pueden también ventajosamente seleccionarse entre las cerámicas de óxido, las cerámicas sin óxidos, o las cerámicas compuestas, o materiales tales como carburos de silicio, carbonos activados, aluminatos de calcio, metales, y grafito, arcillas, magnesia. De manera muy preferida, dichos materiales sólidos no catalíticos se seleccionan entre los óxidos refractarios porosos.

15 En el caso en el que dichos materiales sólidos no catalíticos sean óxidos refractarios porosos, los óxidos refractarios porosos preferidos presentan una macroporosidad.

20 Preferentemente, dichos óxidos refractarios porosos presentan un volumen macroporoso, medido por intrusión de mercurio, es decir, un volumen de los poros cuyo diámetro medio es mayor que 500 Å, mayor que 0,1 ml/g, y de manera preferida, comprendido entre 0,125 y 0,4 ml/g. Dichos óxidos refractarios porosos también presentan ventajosamente un volumen poroso total mayor que 0,60 ml/g, y preferentemente comprendido entre 0,625 y 1,5 ml/g, y una superficie específica expresada en  $S_{BET}$  ventajosamente comprendida entre 30 m<sup>2</sup>/g y 320 m<sup>2</sup>/g.

25 Según una realización preferida, dicho lecho de partículas está constituido de materiales sólidos catalíticos y materiales sólidos no catalíticos.

30 En este caso, dichas partículas constituidas de materiales sólidos catalíticos y no catalíticos pueden disponerse en dicho lecho, en mezcla heterogénea u homogénea. Según un primer modo de disposición heterogénea, dicho lecho de partículas está constituido ventajosamente de dos zonas distintas, una primera zona que contiene las partículas constituidas por materiales sólidos catalíticos y una segunda zona que contiene las partículas constituidas por materiales sólidos no catalíticos. Según un segundo modo de disposición heterogénea de dicho lecho, se aplica un gradiente de concentración de partículas constituidas por materiales sólidos catalíticos, estando la proporción de materiales sólidos catalíticos con respecto al total de materiales sólidos comprendida entre el 10 y el 100% en la entrada del lecho y después decreciente hasta un contenido nulo de materiales sólidos catalíticos en la salida del lecho. Según un tercer modo de disposición heterogénea de dicho lecho, la disposición de dicho lecho de partículas está constituida de dos zonas distintas, una primera zona que contiene las partículas constituidas por materiales sólidos no catalíticos y una segunda zona que contiene las partículas constituidas por materiales sólidos catalíticos.

40 Según un modo de disposición homogénea de dicho lecho de partículas, dicho lecho de partículas comprende una proporción de partículas constituidas por materiales sólidos catalíticos constante sobre todo el volumen de dicho lecho y una proporción de partículas constituidas por materiales sólidos catalíticos comprendida entre el 100 y el 10% en peso con respecto a los materiales sólidos totales. Dichas partículas constituidas por materiales sólidos no catalíticos se dispersan ventajosamente en el interior del lecho de partículas de materiales sólidos catalíticos y presentan también una proporción constante sobre el volumen total de dicho lecho.

50 Dichas partículas del lecho fijo utilizado en la zona de pretratamiento según la presente invención de manera ventajosa conformarse y preferentemente en forma de partículas esféricas, extruidas oblongas, cilíndricas, huecas o sólidas, cilíndricas torcidas, multilobuladas, por ejemplo, con un número de lóbulos comprendido entre 2 y 5, o en forma de anillos. De manera preferida, dichas partículas se encuentran en forma de partículas esféricas o extruidas, con un diámetro comprendido entre 0,5 y 20 mm, y preferentemente entre 0,5 y 10 mm.

55 Dichas partículas del lecho fijo pueden presentar ventajosamente unas formas geométricas más particulares para aumentar su tasa de vacíos. Dichas partículas del lecho fijo también pueden presentar ventajosamente las siguientes formas: cilindros huecos, anillos huecos, anillos de Rashig, cilindros huecos dentados, cilindros huecos almenados, ruedas de carro, sillín de Blend, cilindros de múltiples orificios.

60 Su diámetro exterior varía ventajosamente entre 1 y 35 mm.

Ventajosamente, dichas partículas de lecho fijo se pueden utilizar solas o en mezcla.

65 Es particularmente ventajoso superponer diferentes materiales, en al menos dos lechos fijos diferentes de altura variable. También es particularmente ventajoso superponer partículas de diferentes formas, utilizándose preferentemente las partículas que forman el lecho fijo que tienen la mayor tasa de vacío en el o los primeros lechos fijos, en la entrada de la zona de pretratamiento.

Dicha etapa b) de pretratamiento, en presencia de hidrógeno de la carga bruta o semirrefinada, después de calentar la mezcla del flujo de la carga fresca total F0 con dichos flujos RPP y H<sub>2</sub>P en buenas condiciones de temperatura y paso de dicha mezcla en dicho lecho fijo de pretratamiento permite, por una parte, la hidrogenación al menos parcial, y posiblemente total, de las insaturaciones de los triglicéridos de la carga tratada, el aumento de la temperatura de dicha mezcla debido a la exotermia de las reacciones de hidrogenación y finalmente la descomposición de las impurezas que contienen al menos un elemento inorgánico, y después la recombinación de sus residuos inorgánicos para formar sales no miscibles que precipitan y son insolubles en el medio de reacción. Esta precipitación se ve favorecida porque las impurezas de naturaleza polar son menos miscibles en la mezcla de aceite total o parcialmente hidrogenado adicionado de parafinas RPP que en la carga de aceite solo. Concentradas en las interfaces entre la fase rica en triglicéridos y la fase rica en parafinas y en contacto con el medio poroso de la etapa de pretratamiento, constituidas preferentemente por sólidos que presentan una gran superficie de contacto, las impurezas inorgánicas precipitan en la superficie de estos últimos. Dicho precipitado sólido no miscible en el medio de reacción se deposita sobre el medio poroso, también denominado lecho de conservación, con la particularidad de que dicho lecho de conservación se utiliza con una temperatura mínima de activación de la reacción térmica de cristalización y/o precipitación buscada.

Dicha etapa de pretratamiento, que opera en presencia de hidrógeno, implementada aguas arriba del o de los lechos catalíticos que contienen los catalizadores de hidrotratamiento, permite por lo tanto la eliminación de las impurezas inorgánicas presentes en la carga.

Además, dicha etapa de pretratamiento, que opera en presencia de hidrógeno, también permite reforzar la eliminación de compuestos nitrogenados presentes en dicha carga y especialmente de las impurezas orgánicas nitrogenadas y de las impurezas nitrogenadas que contienen al menos un elemento inorgánico tal como aminoalcoholes de tipo fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, y esfingolípidos, y clorofilas.

En efecto, la presencia de porosidad relacionada con la naturaleza del sólido utilizado en la etapa de pretratamiento, o la naturaleza de los sólidos procedentes de cristalizaciones o precipitaciones de impurezas inorgánicas, también permiten la adsorción de las impurezas nitrogenadas tales como esfingolípidos o clorofilas, o cualquier otro compuesto nitrogenado residual.

Finalmente, dicha etapa de pretratamiento en presencia de hidrógeno también permite el precalentamiento del efluente a hidrotratar por medio del calor de las reacciones de hidrogenación total o parcial de las insaturaciones de los triglicéridos. Esta etapa de pretratamiento en presencia de hidrógeno ofrece así la posibilidad de una mejor integración térmica del procedimiento que conduce a la minimización de los caudales de reciclaje utilizados y a la reducción de los costes operativos.

Según la invención, dicha etapa b) de pretratamiento comprende, además de la zona de pretratamiento, una zona de separación.

El efluente procedente de la zona de pretratamiento se introduce en la zona de separación, para separar al menos un efluente que contenga triglicéridos ( $F + \epsilon RPP + \delta H_2PP$ ), al menos un efluente líquido rico en parafinas ( $(1 - \epsilon) RPP + \alpha H_2PP$ ), y al menos un efluente gaseoso rico en hidrógeno  $(1 - \delta - \alpha) H_2PP$  con  $(\alpha + \delta)$  comprendido entre 0 y 1. Según la invención,  $\epsilon$  y  $\delta$  están comprendidos entre 0,01 y 0,5. H<sub>2</sub>PP designa el flujo de gas rico en hidrógeno después del paso por la zona de pretratamiento y antes del paso por la zona de separación.

Dicho efluente procedente de la zona de pretratamiento se introduce a través del conducto (2) en la zona de separación B-01 representada en la figura 1.

Se separa ventajosamente dicho efluente rico en parafinas  $((1 - \epsilon) RPP + \alpha H_2PP)$ , preferentemente constituido por al menos un 90% en peso de parafinas. Dicho efluente  $((1 - \epsilon) RPP + \alpha H_2PP)$  o bien se reinyecta ventajosamente con el flujo RLC hacia las zonas catalíticas según el caso i) representado en la figura 1, o bien se recicla aguas arriba de la zona de pretratamiento mezclado con el flujo RPP según el caso ii).

Dicho efluente gaseoso rico en hidrógeno  $(1 - \delta - \alpha) H_2PP$  o bien se reinyecta ventajosamente con el flujo RLC hacia las zonas catalíticas según el caso j) representado en la figura 1, o bien se recicla aguas arriba de la etapa b) de pretratamiento mezclado con el flujo H<sub>2</sub>P según el caso jj).

$\epsilon$  representa la fracción del flujo parafínico RPP arrastrado con la carga F al final de la etapa b) de pretratamiento.

$\delta$  representa la fracción del flujo de gas rico en hidrógeno arrastrada o eventualmente disuelta en la carga F al final de la etapa b) de pretratamiento.

$\alpha$  representa la fracción del flujo de gas rico en hidrógeno arrastrado o eventualmente disuelto en el efluente líquido rico en parafina al final de la etapa b) de pretratamiento.



Según la etapa c) de hidrotratamiento del procedimiento según la invención, el efluente resultante de la etapa b) de pretratamiento ( $F + \epsilon_{RPP} + \delta_{H_2PP}$ ) que ha sufrido una etapa de separación de un efluente rico en parafinas, se divide en al menos un cierto número de diferentes flujos parciales ( $F_1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP$ ) a ( $F_n + \epsilon_n RPP + \delta_n H_2PP$ ) igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, el primer flujo parcial ( $F_1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP$ ) se inyecta en la primera zona catalítica, el segundo flujo parcial ( $F_2 + \epsilon_2 RPP + \delta_2 H_2PP$ ) se inyecta en la segunda zona catalítica y así sucesivamente, si n es mayor que 2. Los diversos flujos parciales se inyectan en las zonas catalíticas sucesivas en proporciones crecientes de tal manera que  $F_1/F$  sea menor que  $F_2/F$ , en sí mismo menor que  $F_3/F$  y así sucesivamente hasta que  $F_{(n-1)}/F$  sea menor que  $F_n/F$ , para producir un efluente que contenga hidrocarburos parafínicos.

Dichos diferentes flujos parciales ( $F_1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP$ ) a ( $F_n + \epsilon_n RPP + \delta_n H_2PP$ ) igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, procedentes del efluente rico en triglicéridos ( $F + \epsilon_{RPP} + \delta_{H_2PP}$ ) resultantes de la etapa b) de pretratamiento a través de la línea (3), se mezclan con un gas rico en hidrógeno (4). Dicho gas rico en hidrógeno también puede contener otros compuestos de hidrocarburos inertes, es decir, que no reaccionen como tales con los constituyentes de la carga o con trazas de compuestos de azufre como  $H_2S$ . El hidrógeno puede provenir ventajosamente de una adición de hidrógeno y/o del reciclado del gas rico en hidrógeno resultante de la etapa de separación implementada aguas abajo de la etapa de hidrotratamiento. En la práctica, el hidrógeno de adición puede provenir de la refinadura al vapor o de la refinadura catalítica convencional adicionada eventualmente con hidrógeno que proviene de la refinadura al vapor y de gases ligeros procedentes de la etapa d) de separación, y su pureza en hidrógeno está ventajosamente comprendida entre el 75 y el 95% en volumen, siendo los otros gases presentes generalmente metano, etano, propano y butano. El gas rico en hidrógeno resultante de la etapa de separación implementada aguas abajo de la etapa de hidrotratamiento o incluso procedente de la etapa de fraccionamiento implementada después de la etapa de hidroisomerización opcional, sufre preferentemente de manera previa uno o más tratamientos de purificación intermedia antes de reciclarse en el procedimiento de hidrotratamiento y/o de hidroisomerización.

Según una característica de la invención, el hidrógeno utilizado se encuentra en exceso con respecto al consumo teórico, el excedente de hidrógeno representa al menos un 50% de este consumo teórico, preferentemente entre el 75 y el 400%, y aún de manera aún más preferida entre un 100% y un 300%, siendo el 150% un valor típico. La cantidad de hidrógeno utilizada se controla por la presión parcial de hidrógeno.

Para una comprensión más fácil de la presente invención, se introducen las siguientes definiciones. Hacen referencia a la figura 1. El reactor comprende n zonas catalíticas. Todos los flujos se expresan en flujo másico.

$F_0$ : flujo total de la carga renovable tratada en el procedimiento

$F + \epsilon_{RPP} + \delta_{H_2PP}$ : efluente resultante de la etapa b) de pretratamiento que contiene la carga renovable al menos parcialmente hidrogenada y eventualmente unas parafinas ( $\epsilon_{RPP}$ ) e hidrógeno disuelto o no ( $\delta_{H_2PP}$ )

$F_1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP + R_1$ : flujo parcial de la carga renovable que contiene eventualmente parafinas ( $\epsilon_1 RPP$ ) e hidrógeno disuelto o no ( $\delta_1 H_2PP$ ), y el flujo parcial de reciclado  $R_1$  introducidos en la primera zona catalítica  $Z_1$

$F_2 + \epsilon_2 RPP + \delta_2 H_2PP + R_2$ : flujo parcial de la carga renovable que contiene eventualmente parafinas ( $\epsilon_2 RPP$ ) e hidrógeno disuelto o no ( $\delta_2 H_2PP$ ), y flujo parcial de reciclado  $R_2$  introducidos en la segunda zona catalítica  $Z_2$ , y así sucesivamente, etc.

$F_n + \epsilon_n RPP + R_n + \delta_n H_2PP$ : flujo parcial de la carga renovable que contiene eventualmente parafinas ( $\epsilon_n RPP$ ) e hidrógeno disuelto o no ( $\delta_n H_2PP$ ), y flujo parcial de reciclado  $R_n$  introducidos en la última zona catalítica de  $Z_n$ .

$R$ : flujo de reciclado total: fracción líquida reciclada que contiene los hidrocarburos parafínicos procedentes de la etapa d) de separación.  $R$  se divide en un flujo  $RLC$  y un flujo  $RPP$ .

$RLC$ : flujo de reciclado hacia la zona catalítica, constituido por al menos una parte de la fracción líquida reciclada  $R$  que contiene hidrocarburos parafínicos, reciclada al menos a la primera zona catalítica  $Z_1$ .  $RLC$  se puede dividir en diferentes flujos  $R_1$  a  $R_n$  según el número de zonas catalíticas a las que se envía.

$RPP$ : flujo constituido por al menos una parte de la fracción líquida reciclada  $R$  que contiene hidrocarburos parafínicos, reciclada aguas arriba de la zona de pretratamiento.

La tasa de reciclaje total ( $RT$ ) se define como la relación másica entre el flujo total de parafinas del reciclaje enviado a las zonas catalíticas  $Z_1$  a  $Z_n$  y el flujo total de la carga renovable enviado a las zonas catalíticas  $Z_1$  a  $Z_n$  después del paso por la zona de pretratamiento ( $F$ ):

$$RT = (RLC + RPP) / F = R / F$$

Preferentemente, la tasa de reciclaje total ( $RT$ ) es preferentemente menor que 1,0, y de manera más preferida menor que 0,5, expresándose dichos flujos como flujo másico.

La tasa de reciclaje local hacia la primera zona catalítica (RF1) se define como la relación másica entre el flujo de parafinas del reciclaje enviado a la primera zona catalítica Z1, es decir  $(R1 + \epsilon_1 RPP)$  y el flujo parcial de la carga introducida en la primera zona catalítica 1 (F1):

5

$$RF1 = (R1 + \epsilon_1 RPP) / F1$$

Salvo durante la fase de inicio del procedimiento, el agente diluyente que se recicla a nivel de la zona de pretratamiento y a nivel de las zonas catalíticas de hidrotreatmento Z1-Zn está constituido por una parte del producto de hidrocarburo líquido que sale de la sección de hidrotreatmento. Este agente diluyente reciclado en la entrada del pretratamiento y en la entrada de al menos una zona catalítica también se denomina flujo de reciclaje total R en lo sucesivo en esta descripción, y su caudal se indica con R en las definiciones anteriores. Dado que la sección de hidrotreatmento del procedimiento está diseñada para convertir totalmente las cargas tratadas, el flujo de reciclado total R producido es un flujo de hidrocarburos exento de oxígeno, lo que significa que su cantidad de oxígeno es inferior al límite de detección analítica, y está compuesto esencialmente de parafinas. En consecuencia, dicho flujo de reciclado total es inerte con respecto a las reacciones de hidrotreatmento, y desempeña de esta manera plenamente su papel de diluyente de la carga, lo permite limitar el aumento de la temperatura en las zonas catalíticas, debido a la exotermia de las reacciones que allí se producen. Sin embargo, el objetivo es, para una capacidad dada, es decir, para un caudal másico dado de carga tratada, marcado con F0, limitar la cantidad de reciclado líquido inyectado en las zonas catalíticas, marcadas con RLC, con el fin de limitar el caudal total del flujo que alimenta estas zonas catalíticas. Esto permite utilizar reactores de hidrotreatmento de dimensiones comparables a las de los reactores de hidrotreatmento de cortes petroleros tales como gasóleos (y por tanto limitar los costos), limitar las pérdidas de cargas y evitar fenómenos de congestión del reactor. Por otra parte, la zona de pretratamiento implementada aguas arriba del lecho o de los lechos catalíticos que contienen el catalizador de hidrotreatmento también utiliza un flujo RPP constituido por al menos una parte de la fracción líquida R que contiene hidrocarburos parafínicos, inerte, lo que permite acelerar los fenómenos de eliminación de impurezas inorgánicas por precipitación y/o adsorciones de estas últimas.

10

15

20

25

30

Se ha descubierto que era ventajoso inyectar la carga en las diferentes zonas catalíticas (caudal másico  $(F1 + R1 + \delta_1 RPP)$  inyectada en la zona Z1,  $F2 + R2 + \epsilon_2 RPP$  en la zona Z2, etc.) asegurando que se inyectan proporciones crecientes de carga en las sucesivas zonas catalíticas. Esto se traduce por la siguiente relación:

35

$F1/F$  menor o igual a  $F2/F$ , a su vez menor o igual a  $F3/F$ , etc., y más generalmente  $F(n-1)/F$  menor o igual a  $Fn/F$ , para el caso general en el que n es el número de zonas catalíticas implicadas.

40

La ventaja aportada por dicha distribución de la carga en las distintas zonas catalíticas sucesivas, reside en el hecho de que las temperaturas de salida de las diversas zonas siguen un perfil creciente, lo que permite alcanzar temperaturas suficientes a fin de reducir tanto como sea posible las cantidades residuales de nitrógeno no eliminado en la etapa de pretratamiento en el producto que sale de las diferentes zonas, y esto con el objetivo de preservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización aguas abajo.

45

Según la invención, se recicla un flujo R1 aguas arriba de la primera zona catalítica Z1 de manera que la relación másica entre el flujo de parafinas  $(R1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP)$  inyectado en la entrada de dicha primera zona catalítica Z1 y el flujo parcial F1 de carga introducido en Z1, sea mayor o igual a 10,0, expresándose dichos flujos como caudal másico. Esta relación también se denomina reciclado local (RF1) y se ha definido anteriormente. El uso de tal disposición de los flujos de carga y de reciclado líquido permite:

50

- por un lado, obtener una temperatura homogénea en toda la sección del reactor a la salida de la zona Z1.
- por otro lado, alcanzar en la salida de la zona Z1 una temperatura suficiente, que permita iniciar las reacciones de hidrogenación y así reducir las cantidades residuales de nitrógeno en el hidrocarburo líquido producido a la salida de la zona Z1.
- alcanzar temperaturas superiores a la salida de las zonas catalíticas que siguen a la zona Z1 (zonas Z2 a Zn), y suficientes para aumentar las tasas de eliminación del nitrógeno.

55

En efecto, la introducción de la carga en proporciones crecientes, junto con un reciclado local importante en la primera zona, permite alcanzar, por medio de un perfil ascendente de temperatura, una zona suficientemente cálida al final de la zona catalítica para permitir la hidrogenación manteniendo al mismo tiempo la temperatura lo suficientemente baja en la entrada de la zona catalítica como para favorecer las reacciones de hidrogenación. El reciclado local mayor o igual a 10 significa que se inyecta relativamente poca carga en la primera zona, permitiendo así inyectar el resto de la carga en proporciones mayores y crecientes en las zonas catalíticas sucesivas. El aumento de la cantidad de la carga inyectada en las zonas sucesivas permite obtener un perfil ascendente de temperaturas de entrada y salida de las diferentes zonas.

60

65

Los flujos que entran en la segunda zona catalítica Z2 son, por lo tanto:

- al menos una parte de la carga adicionada de parafinas procedente de la zona de pretratamiento inyectada en la entrada de la zona Z2 ( $F2+\varepsilon_2RPP+\delta_2H_2PP$ ), tal que la relación másica  $F2/F$  sea mayor que la relación másica  $F1/F$ ,
- 5 - el reciclado líquido R1 inyectado en la entrada de la zona Z1, compuesto casi exclusivamente por hidrocarburos parafínicos y que ha pasado por la zona Z1,
- el efluente formado por la conversión de la carga en la zona Z1, correspondiente al caudal F1. Los hidrocarburos líquidos presentes en este efluente están exentos de oxígeno y son casi exclusivamente hidrocarburos parafínicos.
- 10 - eventualmente el reciclado líquido R2, compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos parafínicos y que está constituido de al menos una parte del flujo de reciclado hacia la zona catalítica RLC.

15 Durante las fases de inicio, se puede inyectar una amplia gama de hidrocarburos, como por ejemplo un corte de gasoil ligero, hasta que una cantidad suficiente de producto parafínico esté disponible para ser reciclada en la entrada de al menos una zona catalítica.

20 La carga se alimenta por medio de la línea (0), como se muestra en la figura 1, mientras que el gas rico en hidrógeno se alimenta a través de la línea (4). La carga se inyecta en la zona de pretratamiento mezclada con el flujo de parafinas RPP procedente de una parte del flujo de reciclado R procedente de una parte de las parafinas producidas a la salida del hidrot ratamiento. El flujo  $F+\varepsilon RPP+\delta H_2PP$ , salido de la zona de pretratamiento, se distribuye en diferentes flujos  $F1+\varepsilon_1RPP+\delta_1H_2PP$ ,  $F2+\varepsilon_2RPP+\delta_2H_2PP$ , ...,  $Fn+\varepsilon_nRPP+\delta_nH_2PP$  alimentando las diferentes zonas catalíticas sucesivas. El gas rico en hidrógeno (flujo (4)) se distribuye en tantos flujos  $H1$ ,  $H2$ , ...,  $Hn$ . El flujo  $F1+\varepsilon_1RPP+\delta_1H_2P$  se mezcla con el flujo de gas ( $H1$ ), el flujo  $F2+\varepsilon_2RPP+\delta_2H_2P$  se mezcla con el flujo de gas ( $H2$ ), y así sucesivamente hasta la n-ésima zona catalítica.

25 La temperatura del flujo a la salida del pretratamiento  $F+\varepsilon RPP+\delta H_2PP$  se puede ajustar para alcanzar una temperatura menor que  $300^\circ\text{C}$ , preferentemente menor que  $260^\circ\text{C}$ , y de manera más preferida menor que  $230^\circ\text{C}$ . Debe ser suficiente para permitir una reducción suficiente de la viscosidad y, por lo tanto, una transferencia adecuada desde los tanques de almacenamiento hasta la sección de reacción del hidrot ratamiento. Del mismo modo, la temperatura del gas rico en hidrógeno, que se mezcla con la carga, es lo más baja posible y compatible con la operación del procedimiento, ya que es ventajoso para el procedimiento mezclar la carga con hidrógeno a baja temperatura, a fin de bajar la temperatura por efecto de enfriamiento brusco (quenck) aplicado a los productos de hidrocarburos que salen de las diversas zonas catalíticas. En la práctica, como se produce un aumento de temperatura durante la compresión del gas rico en hidrógeno, el hidrógeno se enfría frecuentemente después de la compresión. Preferentemente, la temperatura del gas rico en hidrógeno está comprendida entre  $40$  y  $150^\circ\text{C}$ , por ejemplo  $50^\circ\text{C}$ .

35 La temperatura del flujo inyectado a la entrada de la zona catalítica Z1, es decir, del efluente procedente de la zona de pretratamiento ( $F1+\varepsilon_1RPP+\delta_1H_2PP$ ) y el reciclado líquido R1 deben ajustarse cuidadosamente. Según la invención, la temperatura de dicho flujo inyectado a la entrada de la zona catalítica Z1 es de al menos  $230^\circ\text{C}$ . Esto permite el inicio del conjunto de las reacciones: reacciones de eliminación de oxígeno según un mecanismo que conduce a la formación de agua, o según un mecanismo de descarboxilación/descarbonilación que conduce a la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , pero también reacciones de hidrogenación en al menos una parte de esta zona catalítica. Esta temperatura de entrada se puede ajustar según la naturaleza de la carga. Ventajosamente, la temperatura a la salida de la zona Z1 es superior a  $250^\circ\text{C}$ . El volumen de catalizador utilizado en esta zona catalítica es adecuado para que la conversión, es decir la velocidad de eliminación de oxígeno, sea completa a la salida de esta zona Z1.

40 A la salida de la zona catalítica Z1, se añade el segundo flujo de carga  $F2+\varepsilon_2RPP+\delta_2H_2PP$ , que representa una mayor proporción de carga que la inyectada en la entrada de la zona Z1. Este flujo de carga es adicionado al flujo de gas rico en hidrógeno ( $H_2$ ), y eventualmente del reciclado líquido R2 constituido por al menos parte del flujo RLC que a su vez procede de la fracción líquida R que contiene hidrocarburos parafínicos resultantes de la etapa de separación d). La mezcla se inyecta en la zona de reacción, en la que se mezcla con el efluente procedente de la zona Z1. Esto permite una reducción de la temperatura del producto formado al final de la zona Z1, y la temperatura de la entrada de la zona Z2 es por lo tanto generalmente superior a la de la entrada de la zona Z1. Las mismas familias de reacciones se producen en la zona Z2 y la zona Z1, con una cinética un poco más rápida en la zona Z2 debido a una temperatura media superior.

45 El mismo principio se desarrolla entonces en las sucesivas zonas catalíticas, adicionándose el flujo de carga pretratada ( $Fn+\varepsilon_nRPP+\delta_nH_2PP$ ) y eventualmente un flujo de reciclado  $Rn$  al producto totalmente convertido formado en las zonas catalíticas anteriores.

60 A medida que la carga se transforma en hidrocarburos parafínicos en una zona catalítica, la temperatura aumenta en la zona, siendo las reacciones de hidrogenación y desoxigenación reacciones fuertemente exotérmicas. Así, la temperatura es suficientemente elevada hacia la salida de una zona catalítica para poder efectuar la reacción de hidrogenación. La temperatura a la salida de al menos una zona catalítica es preferentemente mayor que  $300^\circ\text{C}$ , preferentemente mayor que  $320^\circ\text{C}$ .

Las proporciones entre los caudales de hidrógeno adicionados a cada uno de estos flujos (F1), ... (Fn) y los caudales máxicos (F1), ... (Fn), son del mismo orden de amplitud para el conjunto de las zonas catalíticas, la proporción entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga está comprendida entre 300 y 1500 Nm<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>, preferentemente entre 400 y 900 Nm<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>.

5 Opcionalmente, es posible inyectar entre las zonas catalíticas un flujo de líquido complementario si surge la necesidad de diluir aún más la carga.

10 Según la invención, unas válvulas de regulación de los flujos de carga y de hidrógeno pueden controlarse por los valores de temperatura a nivel de las entradas y salidas de las zonas catalíticas con el fin de ajustar los flujos parciales de carga y de hidrógeno, así como los eventuales flujos de reciclado líquido R1 a Rn durante el funcionamiento. De esta manera, se mantiene la temperatura deseada en la entrada de las zonas catalíticas y en las zonas catalíticas. Asimismo, el control de temperatura se puede realizar variando la temperatura de la carga (F+εRPP+δH<sub>2</sub>PP) después del pretratamiento y/o del hidrógeno inyectado y/o del reciclado en el sistema del reactor.

15 El reactor de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención puede contener un número n variable de zonas catalíticas. n está preferentemente comprendido entre 3 y 10, preferentemente entre 3 y 6. Se entiende por zona catalítica un lecho catalítico. Cada zona catalítica puede comprender una o más capas de catalizadores, idénticas o diferentes, eventualmente complementadas con capas inertes. Las zonas catalíticas pueden contener catalizadores iguales o diferentes.

20 El tipo de catalizadores usados en la sección de hidrot ratamiento de este procedimiento es bien conocido en la técnica anterior.

25 En lo que respecta a los catalizadores activos en forma de sulfuros, y las cargas brutas tratadas que tienen en general contenidos de azufre limitados (generalmente menos de 100 ppm en peso, y lo más frecuentemente menos de 50 ppm en peso), conviene adicionar al conjunto de los flujos de carga, un compuesto de azufre como el Di-Metil-Di-Sulfuro (DMDS), que bajo las condiciones de temperatura de la sección de hidrot ratamiento, se descompondrá en H<sub>2</sub>S y metano. Este dispositivo permite conservar los catalizadores de hidrot ratamiento utilizados en el presente procedimiento en su forma de sulfuro, y así mantener una actividad catalítica suficiente a lo largo del ciclo. Los contenidos en DMDS inyectados recomendados están comprendidos entre 10 y 50 ppm en peso equivalente de azufre con respecto a la carga. En la práctica, una adición de DMDS que corresponde a 50 ppm en peso equivalente de azufre con respecto a la carga es suficiente para mantener la actividad catalítica a lo largo del ciclo.

35 Los catalizadores usados en la sección de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención pueden ser una combinación de los catalizadores descritos a continuación.

40 El catalizador de hidrot ratamiento es un catalizador de sulfuro de tipo NiMo y que comprende un soporte de alúmina. El soporte preferido es la alúmina η, δ o γ.

La cantidad de óxido de níquel está comprendida entre el 1 y el 5% en peso de óxido de níquel (NiO), y la cantidad de trióxido de molibdeno está comprendida entre el 5 y el 25% en peso de óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), expresándose los porcentajes en % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

45 La cantidad total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII en el catalizador utilizado está comprendida ventajosamente entre el 5 y el 40% en peso, y de manera preferida comprendido entre el 6 y el 30% en peso con respecto a la masa total del catalizador.

50 Según la invención, la relación en peso expresada en óxido metálico entre Mo y Ni está comprendida entre 10 y 2.

Dicho catalizador utilizado en la etapa de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención debe caracterizarse ventajosamente por un alto poder hidrogenante para orientar tanto como sea posible la selectividad de la reacción hacia una hidrogenación que conserva el número de átomos de carbono de las cadenas grasas, es decir la ruta de hidrodeshidrogenación, y esto con el fin de maximizar el rendimiento en hidrocarburos que entran en el campo de destilación de los gasóleos y/o de los querosenos. Es por eso que, de manera preferida, se opera a una temperatura relativamente baja. Maximizar la función de hidrogenación también permite limitar las reacciones de polimerización y/o de condensación que conducen a la formación de coque que degradaría la estabilidad de los rendimientos catalíticos.

60 Dicho catalizador utilizado en la etapa de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención contiene un elemento dopante seleccionado entre fósforo y boro, tomados solos o en mezcla. Dicho elemento dopante puede introducirse en la matriz o preferentemente depositarse sobre el soporte. También es posible depositar silicio sobre el soporte, solo o con el fósforo y/o el boro y/o el flúor.

65 El contenido en peso de óxido de dicho elemento dopante es menor que el 10%, y es ventajosamente de al menos el 0,001% con respecto a la masa total del catalizador.

Según una variante preferida, se utilizarán los catalizadores tales como se describen en la solicitud de patente FR 2 943 071 que describen catalizadores que tienen una alta selectividad para las reacciones de hidrodeseoxigenación.

5 Según otra variante preferida, se utilizarán los catalizadores tales como se describen en la solicitud de patente EP 2 210 663 que describen catalizadores soportados o másicos que comprenden una fase activa constituida por un elemento sulfurado del grupo VIB, siendo el elemento del grupo VIB el molibdeno.

10 No se apartaría del alcance de la presente invención usar, en la etapa de hidrot ratamiento del procedimiento según la invención, simultánea o sucesivamente, un solo catalizador o varios catalizadores diferentes en las zonas catalíticas.

15 En el ámbito de la invención, es así posible mantener una conversión global de la carga procedente de una fuente renovable, es decir, una conversión por hidrodeseoxigenación y descarboxilación/descarbonilación combinadas, ventajosamente mayor o igual al 90% y preferentemente una conversión global de la carga igual al 100%, maximizando al mismo tiempo el rendimiento en producto de hidrodeseoxigenación o la conversión por hidrodeseoxigenación que permanece, según la invención, mayor o igual al 50%.

20 En el caso en el que se utilicen los catalizadores que tienen una alta selectividad para HDO (tales como se han descrito anteriormente), la conversión por hidrodeseoxigenación es mayor o igual al 90%, preferentemente mayor o igual al 95% y de manera preferida mayor o igual al 96%. En este caso, la conversión por descarboxilación/descarbonilación o el rendimiento del producto de descarboxilación/descarbonilación de la carga procedente de fuentes renovables está ventajosamente limitada como máximo al 10%, y preferentemente limitada como máximo al 5%, y de manera más preferida como máximo al 4%.

25 La reacción de hidrodeseoxigenación conduce a la formación de agua por el consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos con un número de carbonos igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales. El efluente resultante de la hidrodeseoxigenación comprende unos compuestos de hidrocarburos pares, tales como los hidrocarburos de C14 a C24, y son ampliamente mayoritarios con respecto a los compuestos de hidrocarburos impares, tales como de C15 a C23, obtenidos por las reacciones de descarboxilación/descarboxilación. La selectividad para la ruta de hidrodeseoxigenación se pone en evidencia midiendo del rendimiento total de hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono par, y del rendimiento total de hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono impar en la fracción líquida recuperable en combustible. Los rendimientos de hidrocarburos pares e impares que permiten el acceso a la selectividad de la reacción (HDO/descarbonilación/descarboxilación) se obtienen mediante análisis cromatográfico en fase gaseosa de los efluentes líquidos de la reacción recuperable en combustible. La técnica de medición por análisis cromatográfico en fase gaseosa es un método conocido por el experto en la materia.

35 Salvo que se indique lo contrario, el procedimiento de hidrot ratamiento según la invención se lleva a cabo en condiciones de hidrot ratamiento generalmente conocidas en la técnica anterior, tales como las descritas en la patente EP 1 741 768. La presión total está comprendida entre 2 MPa y 15 MPa, y preferentemente entre 5 MPa y 10 MPa.

40 Según la invención, el hidrógeno se utiliza en exceso. En el procedimiento según la invención, la relación entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga bruta está comprendida ventajosamente entre 300 y 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, preferentemente entre 600 y 900 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

45 Una operación satisfactoria del procedimiento según la invención lleva al uso de un VVH global (definido como la relación entre el caudal volumétrico total de carga bruta tratada y el volumen total de catalizador en la sección de hidrot ratamiento) comprendido entre 0,1 y 5,0 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0,1 y 1,5 h<sup>-1</sup>.

50 Las temperaturas utilizadas en las diferentes zonas de la sección de hidrot ratamiento deben controlarse cuidadosamente para evitar tanto como sea posible reacciones indeseables como:

- las reacciones de polimerización de la carga, que conducen al depósito de coque y, por tanto, a la desactivación del catalizador,
- las reacciones de descarboxilación/descarbonilación, que conducen a una pérdida del rendimiento de los destilados medios,

60 y al mismo tiempo para realizar la conversión total de la carga, tanto en la eliminación de compuestos oxigenados como de compuestos nitrogenados. El procedimiento según la invención funciona a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C. La introducción de la carga en proporciones crecientes acoplado, junto con un reciclado importante en la primera zona catalítica, permite obtener un perfil de temperatura ascendente en la entrada de las zonas, pero también en la salida de las zonas.

65 La temperatura en la entrada de la zona Z1 debe ser preferentemente mayor que 180°C, de manera preferida mayor que 200°C. Las temperaturas en la entrada de las zonas catalíticas siguientes son mayores que las de la entrada en la zona anterior, y menores que 280°C.

La temperatura a la salida de al menos una zona catalítica es preferentemente mayor que 300°C, preferentemente mayor que 320°C. La temperatura a la salida de cada una de las zonas catalíticas es menor que 380°C, a fin de limitar la desactivación del catalizador por coquización.

5 El procedimiento según la invención utiliza reactores de lecho fijo con flujo de percolación conocidos por el experto en la materia. Los reactivos (carga e hidrógeno) se introducen en el reactor siguiendo un flujo descendente en co-corriente desde la parte superior hacia el fondo del reactor. Tales reactores se describen, por ejemplo, en el documento US 7 070 745.

10 Entre cada zona catalítica, es posible inyectar hidrógeno adicional, con el fin de aprovechar un efecto de enfriamiento brusco (quench según el término anglosajón) y alcanzar las temperaturas deseadas en la entrada de la siguiente zona catalítica. Por lo tanto, posiblemente se instalen cajas de enfriamiento brusco (quench) entre cada zona catalítica, para asegurar una mejor homogeneidad de las temperaturas en toda la sección del reactor y para el conjunto de las zonas catalíticas.

15 De la misma manera, se pueden instalar ventajosamente distribuidores entre cada zona catalítica, con el fin de garantizar una alimentación homogénea en carga líquida, en toda la sección del reactor y para el conjunto de las zonas catalíticas.

20 Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en su gran flexibilidad, según el origen de la carga. Las cargas que difieren notablemente entre sí, en particular por sus diferentes grados de insaturación de las cadenas hidrocarbonadas, se pueden convertir totalmente, tanto en lo que respecta a la eliminación de oxígeno (lo que da lugar a una máxima eficiencia de la dilución de la carga bruta en la zona siguiente) como con respecto a la eliminación de nitrógeno (que permite un funcionamiento mucho mejor de la etapa de hidroisomerización aguas abajo).

25 Opcionalmente, las cargas procedentes de fuentes renovables utilizadas en el procedimiento según la invención pueden tratarse en mezcla con cortes petrolíferos seleccionados entre los gasóleos, los querosenos y las gasolinas procedentes de procedimientos de refinado de petróleo. Preferentemente, dichos cortes petrolíferos son cargas de petróleo de tipo destilados medios seleccionados del grupo formado por los gasóleos y/o los querosenos de destilación atmosférica directa y los gasóleos y/o querosenos procedentes de procedimientos de conversión, o una cualquiera de sus mezclas.

30 Preferentemente, los cortes petrolíferos se seleccionan del grupo formado por los gasóleos atmosféricos de destilación directa, los gasóleos resultantes de procedimientos de conversión tales como, por ejemplo, los resultantes de coquización, de una hidroconversión de lecho fijo (tales como los resultantes de los procedimientos HYVAHL® para el tratamiento de materiales pesados desarrollado por la solicitante) o procedimientos de hidrotratamiento de materiales pesados en lecho burbujeante (como los resultantes de los procedimientos H-OIL®), o también los aceites desasfaltados con disolvente (por ejemplo con propano, con butano, o con pentano) procedentes de la desasfaltación de residuo al vacío de destilación directa, o de residuos resultantes de procedimientos de conversión de cargas pesadas como, por ejemplo, HYVAHL® y H-OIL®. Las cargas también pueden formarse ventajosamente mezclando estas diversas fracciones. También pueden contener ventajosamente cortes de gasóleos ligeros o querosenos con un perfil de destilación de aproximadamente 100°C a aproximadamente 370°C. También pueden contener ventajosamente extractos aromáticos y parafinas obtenidos en el ámbito de la fabricación de aceites lubricantes.

45 En el caso que nos ocupa, la cantidad de reciclado líquido enviado a la primera zona catalítica de la sección de hidrotratamiento se puede reducir en gran medida o incluso eliminarse, ya que estos flujos de cargas petrolíferas conducen, durante su tratamiento con hidrógeno, a emisiones de calor más limitadas que cuando se tratan cargas de origen renovable que comprenden cantidades significativas de oxígeno.

50 Separación

Según la etapa d) del procedimiento según la invención, el efluente que contiene hidrocarburos parafínicos procedente de la última zona catalítica de la etapa c) se somete a al menos una etapa de separación que permite separar al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos. La fracción gaseosa contiene hidrógeno, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y gases ligeros. Dicha fracción gaseosa se somete ventajosamente a una etapa de purificación para recuperar un flujo de gas rico en hidrógeno. Dicha purificación se lleva a cabo ventajosamente mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia y preferentemente por medio de una adsorción con aminas seguida eventualmente de una metanización o eventualmente de una adsorción modulada en presión o PSA "Pressure Swing Adsorption" según la terminología anglosajona. Dicho flujo de gas rico en hidrógeno se puede 60 adicionar entonces ventajosamente con hidrógeno de relleno obtenido de la refinería o de cualquier procedimiento de producción de hidrógeno conocido por el experto en la materia. Dicho flujo de gas rico en hidrógeno se divide entonces en al menos un flujo de gas rico en hidrógeno que se recicla en la etapa c) de hidrotratamiento y en al menos un flujo de gas rico en H<sub>2</sub>P. Dicho flujo de gas rico en hidrógeno H<sub>2</sub>P se recicla entonces y se mezcla con el flujo F0 y RPP según la etapa a) del procedimiento según la invención.

65

Dicho efluente que contiene hidrocarburos parafínicos procedente de la última zona catalítica de la etapa c) se extrae por la línea (5).

5 Según una primera realización, la etapa de separación d) se puede efectuar en una sola etapa mediante un separador de alta temperatura y alta presión (S) que opera sin reducción de presión a una temperatura comprendida entre 145°C y 280°C.

10 Según una segunda realización no representada en la figura 1, la etapa d) de separación comprende una separación en dos etapas sin reducción de presión, efectuándose la primera separación entre 145°C y 280°C en un separador a alta temperatura, efectuándose la segunda entre 25°C y 100°C en un separador de baja temperatura no representado en la figura. En una realización preferida, el condensado de la fracción obtenida a partir de la segunda etapa de separación se introduce en un recipiente de desgasificación no representado en la figura.

15 Preferentemente, dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos procedentes de la etapa d) de separación gas/líquido se somete después a una separación de al menos una parte y preferentemente la totalidad restante del agua formada durante las reacciones no hidrodesoxigenación no representada en la figura.

20 El objetivo de esta etapa es separar el agua de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos. Se entiende por eliminación de agua, la eliminación del agua producida por las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO). La eliminación más o menos completa del agua depende ventajosamente de la tolerancia al agua del catalizador de hidroisomerización utilizado en la etapa opcional siguiente del procedimiento según la invención. La eliminación del agua se puede realizar mediante cualquiera de los métodos y técnicas conocidos por el experto en la materia, como, por ejemplo, mediante secado, paso a través de un desecante, evaporación instantánea (flash), extracción con disolvente, destilación y decantación, o por combinación de al menos dos de estos métodos.

25 Opcionalmente, una etapa de purificación final de los diversos contaminantes se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, mediante arrastre (stripping) con vapor o nitrógeno, o por coalescencia y/o masa de captación.

30 Según la etapa e) del procedimiento según la invención, al menos parte R de dicha fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos se divide en al menos un flujo RLC y en dicho flujo RPP reciclado aguas arriba de la etapa a), y mezclado con el flujo de carga total F0, y dicho flujo RLC se divide en al menos un cierto número de diferentes flujos parciales R1 a Rn menor o igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, reciclándose dichos flujos R1 a Rn aguas arriba de las zonas catalíticas 1 a n, de tal manera que la relación másica entre el flujo de hidrocarburos parafínicos (R1 + ε1RPP) enviado en la primera zona catalítica y el flujo parcial F1 de la carga introducido en la primera zona catalítica sea mayor o igual a 10.

35 La proporción del flujo RPP introducida en la etapa a) del procedimiento según la invención con respecto al flujo reciclado total R es tal que la relación de caudal másico RPP/R está comprendida entre 0,1 y 0,9, y preferentemente entre 0,15 y 0,8.

Al menos otra parte de la fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos resultante de la etapa d) de separación no se recicla ventajosamente.

45 Preferentemente, la parte de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos resultantes de la etapa d) de separación que no se recicla en al menos una zona catalítica o en mezcla con el flujo de carga fresca total F0 aguas arriba de la etapa de pretratamiento, se envía o bien directamente al depósito de gasóleo, o bien directamente en una sección de hidroisomerización (HIS) opcional (6), con el fin de producir bases de querosenos y/o de gasóleos de buena calidad y, en particular, bases de queroseno que presentan buenas propiedades en frío. En efecto, dicha parte de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos no reciclados resultantes de la etapa d) de separación del procedimiento según la invención está suficientemente desnitrogenizada para preservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización. No es necesario un reactor de hidrodesnitrogenación entre el hidrotratamiento y la hidroisomerización.

#### 55 *Hidroisomerización*

60 Según una realización preferida, al menos una parte de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos resultantes de la etapa d) de separación y no reciclada se hidroisomeriza en presencia de un catalizador de hidroisomerización. La etapa opcional de hidroisomerización se lleva a cabo ventajosamente según las condiciones operativas y en presencia de catalizadores de hidroisomerización conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, las condiciones operativas y los catalizadores utilizados en dicha etapa de hidroisomerización son las y los descritos en la patente FR 2 943 071.

65 El efluente hidroisomerizado se somete entonces ventajosamente al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, a una o más separaciones.

Dicha o dichas etapas de separación pueden comprender ventajosamente una separación instantánea (flash) que permite separar los gases del líquido y/o una destilación atmosférica. Preferentemente, dicha o dichas etapas de separación comprenden una destilación atmosférica. El objetivo de dicha etapa es separar los gases del líquido, y, especialmente, recuperar los gases ricos en hidrógeno que también pueden contener materiales ligeros tales como el corte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un corte de gasolina (150°C), y al menos un corte de destilados medios (150°C+) que contienen queroseno y/o gasóleo.

La valorización del corte de gasolina (o nafta) no es objeto de la presente invención, pero este corte puede enviarse ventajosamente a una unidad de vapocraqueo para la producción de hidrógeno o para el reformado catalítico. El hidrógeno así producido se puede inyectar en la etapa de hidrot ratamiento y/o hidroisomerización opcional.

El corte de destilados medios que representa las bases de combustible deseadas puede comprender un corte que contenga gasóleo y queroseno, o los dos cortes se pueden recuperar por separado. Estos productos se basan en fuentes renovables y no contienen compuestos de azufre.

Al menos una parte del o de los cortes destilados medios se puede reciclar ventajosamente en la etapa de hidrot ratamiento.

Según una variante, al menos una parte de la fracción de 150°C+ se puede reciclar en la etapa de hidroisomerización. Por lo tanto, esta fracción se vuelve a someter a la isomerización, lo que permite mejorar las propiedades en frío de dicha fracción.

Según otra variante, al menos una parte de la fracción de 300°C+ se puede reciclar en la etapa de hidroisomerización. Por lo tanto, esta fracción se vuelve a someter a la isomerización, lo que permite recuperar este corte en productos más ligeros y mejorar las propiedades en frío.

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

El gas que contiene hidrógeno que se ha separado durante la etapa d) de separación del procedimiento según la invención y/o de la etapa opcional de hidroisomerización se trata, si es necesario, ventajosamente al menos en parte con el fin de reducir su contenido en materiales ligeros (C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>). Del mismo modo, se somete ventajosamente a uno o más tratamientos de purificación intermedia, preferentemente al menos un lavado con al menos una amina, seguido preferentemente de una metanización y/o de una separación por adsorción modulada en presión (en inglés Pressure swing Adsorption o (PSA)), antes de reciclarse.

Se puede introducir ventajosamente el hidrógeno de reciclaje, preferentemente purificado, ya sea con la carga que entra en la etapa de hidrodeseoxigenación según la invención y/o en la etapa de hidroisomerización opcional, o bien en forma de hidrógeno de enfriamiento brusco entre los lechos de catalizadores de hidrodeseoxigenación según la invención y/o hidroisomerización.

También es ventajoso adicionar al gas de reciclaje una cierta cantidad de compuesto de azufre (como, por ejemplo, DMDS, dimetil disulfuro), que por descomposición térmica produce hidrógeno sulfurado H<sub>2</sub>S. Este dispositivo permite mantener, si es necesario, el catalizador de la etapa de hidrot ratamiento y/o de la hidroisomerización opcional (en el caso de un catalizador activo en forma de sulfuro) en estado sulfurado.

#### **EJEMPLO 1 (NO CONFORME A LA INVENCION)**

En el ejemplo 1, no se realiza ninguna etapa de pretratamiento.

La carga a tratar es un aceite de jatrofa parcialmente refinado, cuyas principales características se dan en la tabla 1a.

Tabla 1a: Características de la carga a tratar (aceite de jatrofa semirrefinado)

Carga tratada	Aceite de Jatrofa
Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	923,5
Oxígeno (% peso)	11,0
Hidrógeno (% peso)	11,4
Índice de yodo (g/100g)	107
Azufre (ppm de peso)	4
Nitrógeno (ppm de peso)	29
Índice de yodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	95
Fósforo (ppm de peso)	52
Magnesio (ppm en peso)	23
Calcio (ppm en peso)	35
Sodio (ppm en peso)	8



Se desea tratar 100 g/h ( $F = F_0$ ) de esta carga en un reactor de hidrotratamiento constituido de 4 lechos catalíticos, sin etapa previa de pretratamiento.

5 Cada zona catalítica está constituida por un lecho de catalizador. El catalizador utilizado es idéntico en las tres zonas catalíticas de la etapa de hidrotratamiento y comprende un 4% en peso de NiO, un 21% en peso de MoO<sub>3</sub> y un 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una alúmina gamma. Dicho catalizador presenta una relación atómica Ni/Mo igual a 0,4.

10 Los catalizadores soportados se preparan por impregnación en seco de los precursores de óxido en solución y después se sulfuran *in situ* antes del ensayo, a una temperatura de 350°C, con la ayuda de una carga de gasóleo de destilación directa aditivada con un 2% en peso de azufre ex dimetildisulfuro (DMDS). Después de la sulfuración *in situ* en la unidad presurizada, la carga procedente de una fuente renovable constituida por el aceite de colza descrito en la tabla 1a, se envía a cada una de las tres zonas catalíticas.

15 A fin de mantener el catalizador en estado de sulfuro, se añaden 50 ppm en peso de azufre en forma de DMDS a la carga. En las condiciones de reacciones, el DMDS se descompone completamente para formar metano y H<sub>2</sub>S.

20 La cantidad de reciclaje líquido utilizada, e inyectada con la carga bruta en la zona Z1, es de 100 g/h (R), lo que conduce a una tasa de reciclaje total másica de 1,0. Este reciclaje se envía íntegramente en la 1ª zona catalítica Z1 ( $R_1 = R$  y  $R_2 = R_3 = 0$ ).

25 La presión operativa total es de 5 MPa rel. Se mezcla con cada uno de los flujos de carga, un flujo de gas rico en hidrógeno que contiene un 90% en volumen de hidrógeno, un 4% en volumen de metano, y un 6% en volumen de propano, con un caudal tal que en la entrada de cada una de las zonas catalíticas, hay una relación H<sub>2</sub>/carga bruta de 700 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

La tabla 1b indica los caudales de cada uno de los tres flujos de carga, así como las relaciones diluyente/carga para cada una de las 3 zonas catalíticas.

30 Tabla 1b: Condiciones operativas de la sección de hidrotratamiento y características del efluente producido

Caudal de carga de la zona Z1 (F1) (g/h)	9,1
Caudal de carga de la zona Z2 (F2) (g/h)	25,5
Caudal de carga de la zona Z3 (F3) (g/h)	31,0
Caudal de carga de la zona Z4 (F4) (g/h)	34,4
Caudal de carga total (F0) (g/h)	100,0
Caudal de reciclaje (R) (g/h)	100,0
Tasa de reciclaje total R/F (g/g)	1,0
Porcentaje de reciclaje local de la zona Z1 = RF1 (g/g)	11
Porcentaje de reciclaje local de la zona Z2 = RF2 (g/g)	4,2
Porcentaje de reciclaje local de la zona Z3 = RF3 (g/g)	4,1
Porcentaje de reciclaje local de la zona Z4 = RF4 (g/g)	4,1
Temperatura de entrada de la zona Z1 (°C)	250
Temperatura de salida de la zona Z4 (°C)	309
<b>Características del efluente del producto</b>	
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)	86,0
Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	790
Oxígeno (% peso)	< 0,2
Nitrógeno (ppm de peso)	5

35 El experimento se realiza aquí enviando el reciclado líquido a la entrada de la primera zona catalítica de hidrotratamiento Z1, sin etapa de pretratamiento con VVH de 1 h<sup>-1</sup> en la carga de aceite. El hidrocarburo producido contiene, a la salida de la sección de hidrotratamiento, una cantidad significativa de nitrógeno (5 ppm en peso).

La tabla 1c da la evolución a lo largo del tiempo de la pérdida de carga en el reactor de hidrotratamiento.

40 Tabla 1c

Pérdida de carga a t = 0 (bar rel)	0,2
Pérdida de carga a t = 250 h (bar rel)	0,5
Pérdida de carga a t = 500 h (bar rel)	2,5
Pérdida de carga a t = 750 h (bar rel)	8,0
Pérdida de carga a t = 800 h (bar rel)	10,2

La pérdida de carga se mide mediante la diferencia de presión dada por dos manómetros dispuestos en la entrada y en la salida del reactor.

5 La pérdida de carga medida en el reactor de hidrot ratamiento aumenta de forma permanente durante el ensayo, hasta superar el valor de 10 bar rel después de 800 horas de ensayo, lo que obliga a interrumpir el ensayo al final de este tiempo. Este aumento de la pérdida de carga se debe a la acumulación, en el reactor, de depósitos metálicos que provienen de la descomposición de los fosfolípidos. En una unidad industrial, este fenómeno llevaría a un tiempo de ciclo reducido en el reactor de hidrot ratamiento.

10 El hidrocarburo líquido producido previamente se inyecta después en un reactor que contiene 100 cm<sup>3</sup> de un catalizador de hidroisomerización, compuesto de NiW/SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

15 Se inyecta el hidrocarburo con un caudal volumétrico de 100 cm<sup>3</sup>/g, es decir, un VVH en la sección de hidroisomerización de 1,0 h<sup>-1</sup>.

20 La etapa de hidroisomerización se lleva a cabo en un lecho fijo de catalizador, utilizando una presión de 5 MPa rel y una temperatura de 330°C, y un caudal de hidrógeno puro tal que la relación entre el caudal volumétrico de hidrógeno y el caudal volumétrico de hidrocarburo líquido es de 700 N m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Se obtiene entonces a la salida unos gases (C<sub>4</sub>), un corte de nafta (C<sub>5</sub>-150°C), y un corte de queroseno (150°C+). La tabla 1d da las características de este corte de queroseno, que no cumple las especificaciones de ASTM D7566 en términos de punto final de destilación atmosférica D86 (punto final > 300°C), ni de punto de desaparición de cristales o "freezing point" (-5°C para un valor especificado a -40°C máx.).

25 Tabla 1d: Características del corte de queroseno producido

Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	780,1
Punto inicial D86 (°C)	160
Punto final D86 (°C)	305
Nitrógeno (ppm de peso)	< 0,3
Punto de desaparición de cristales (°C)	-5
Punto de ebullición instantánea (°C)	50

### EJEMPLO 2 (SEGÚN LA INVENCION)

30 Se trata la misma carga de aceite de jatrofa parcialmente refinado como en el ejemplo anterior, con un caudal de carga idéntico: Fo = F = 100 g/h. El catalizador, así como su preparación, es idéntico al del Ejemplo 1.

35 La cantidad de reciclaje líquido utilizado, R, es de 100 g/h. Este reciclado se divide en un flujo RLC que contiene los hidrocarburos parafínicos resultantes de la etapa d) de separación, que se envía íntegramente a la primera zona catalítica Z1, y cuyo caudal es de 80 g/h, y en un flujo RPP de 20 g/h, que se mezcla con el flujo de carga de aceite de colza F0. Por tanto, la relación RPP/F0 es de 0,2. El flujo de gas rico en hidrógeno, H<sub>2</sub>P, que contiene un 90% en volumen de hidrógeno (un 4% en volumen de metano y un 6% en volumen de propano) es tal que la relación H<sub>2</sub>P/F0 es de 930 NL/L y se inyecta con el flujo F0 de la carga de aceite y el flujo RPP de parafinas.

40 El aceite de jatrofa se mezcla con el flujo RPP y el flujo H<sub>2</sub>P en un mezclador, y la mezcla se calienta a una temperatura de 165°C. Esta mezcla se introduce en la zona de pretratamiento, en la que dicha mezcla fluye a través de 70 cm<sup>3</sup> de un lecho fijo de catalizador de azufre que comprende un 4% en peso de NiO, un 21% en peso de MoO<sub>3</sub> y 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado en una alúmina gamma. Dicho catalizador presenta una relación atómica Ni/Mo igual a 0,4 y está conformado en esferas, presentando el lecho una tasa de vacío de 0,46 de diámetro comprendido entre 3 y 6 mm. La alúmina presenta un volumen macroporoso, medido por intrusión de mercurio, es decir, un volumen de los poros cuyo diámetro medio es mayor que 500 Å, igual a 0,35 ml/g, un volumen total de poros igual a 1, 2 ml/g, y una superficie específica expresada en SBET igual a 140 m<sup>2</sup>/g.

45 Al final de esta etapa de pretratamiento, se separa perfectamente un flujo F de aceite pretratado y prehidrogenado, el flujo de RPP que contiene los hidrocarburos parafínicos y el flujo de gas H<sub>2</sub>RPP que contiene el hidrógeno y los gases no convertidos. Por lo tanto, se tiene ε = α = δ = 0. Estos flujos RPP y H<sub>2</sub>PP se mezclan con el flujo de reciclaje RLC enviado a la 1ª zona catalítica según las configuraciones (i) y (j) del esquema de procedimiento.

55 Al final del pretratamiento, las características encontradas en el flujo de aceite F se explican en la tabla 2a.

Tabla 2a: Características de la carga pretratada (aceite de jatrofa) - Flujo F

Carga tratada	Aceite de jatrofa
Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	923,5
Oxígeno (% en peso)	11,0
Hidrógeno (% en peso)	11,4
Índice de yodo (g/100g)	58
Azufre (ppm en peso)	3
Nitrógeno (ppm en peso)	13
Fósforo (ppm en peso)	< 1
Calcio (ppm en peso)	< 1
Magnesio (ppm en peso)	< 1
Sodio (ppm en peso)	< 1

5 La tasa de hidrogenación de las insaturaciones de los triglicéridos de la carga, es decir, la saturación de dicha carga, se sigue mediante la medición del índice de yodo según la norma NF ISO 3961. El pretratamiento permite, por lo tanto, la hidrogenación al menos parcial de las insaturaciones de los triglicéridos contenidos en el aceite de jatrofa.

10 El pretratamiento permite eliminar al mismo tiempo el fósforo y los elementos principales presentes en el aceite (calcio, magnesio y sodio). Esta etapa también permite reducir significativamente la cantidad de nitrógeno del aceite de partida, debido a la eliminación de ciertos compuestos nitrogenados (13 ppm en lugar de 29 ppm inicialmente).

Las condiciones operativas de la sección de hidrot ratamiento son idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1.

15 La tasa de reciclaje total másico  $RT = (RLC + RPP)/F_0 = R/F$  (configuración (i)), es idéntica al ejemplo 1 e igual a 1.0.

La distribución de la carga sobre las diferentes zonas catalíticas de hidrot ratamiento es idéntica a la adoptada en el ejemplo 1. La tabla 2b indica los caudales de diferentes flujos y en particular de cada uno de los tres flujos que alimentan las zonas catalíticas del hidrot ratamiento, así como las proporciones diluyente/carga para cada una de las 3 zonas catalíticas.

20 Tabla 2b: Condiciones operativas de la sección de hidrot ratamiento y características del efluente producido

Caudal de carga de la zona Z1 (F1) (g/h)	9,1
Caudal de carga de la zona Z2 (F2) (g/h)	25,5
Caudal de carga de la zona Z3 (F3) (g/h)	31,0
Caudal de carga de la zona Z4 (F3) (g/h)	34,4
Caudal total de carga (F0) (g/h)	100,0
Caudal de reciclaje líquido (RLC) (g/h)	80,0
Caudal de reciclaje líquido (RPP) (g/h)	20,0
Caudal de reciclaje líquido total (R) (g/h)	100,0
Proporción RPP/F <sub>0</sub> (g/g)	0,2
Proporción RPP/R (g/g)	0,2
Proporción H <sub>2</sub> P/F <sub>0</sub> (NL/L)	930
Tasa de reciclaje líquido total RT (= R/F) (g/g)	1
Tasa de reciclaje local de la zona Z1 = RF1 (g/g)	11
Tasa de reciclaje local de la zona Z2 = RF2 (g/g)	4,2
Tasa de reciclaje local de la zona Z3 = RF3 (g/g)	4,1
Tasa de reciclaje local de la zona Z4 = RF4 (g/g)	4,1
Temperatura de entrada de la zona de pretratamiento (°C)	165
Temperatura de entrada de la zona Z1 (°C)	250
Temperatura de salida de la zona Z4 (°C)	309
<b>Características del efluente producido</b>	
Caudal de hidrocarburos producidos (g/h)	86,0
Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	790
Oxígeno (% en peso)	< 0,2
Nitrógeno (ppm en peso)	< 0,3

25 En comparación con el ejemplo 1, la sección de pretratamiento permite reducir muy sustancialmente la cantidad de nitrógeno del flujo de aceite que alimenta la sección de hidrot ratamiento, y permite obtener a la salida un flujo de hidrocarburos exento de oxígeno y nitrógeno (cantidad de nitrógeno inferior al límite de detección, es decir, menor que 0,3 ppm en peso).

30 La Tabla 2c ilustra la evolución a lo largo del tiempo de la pérdida de carga en la sección de hidrot ratamiento.

Tabla 2c: Evolución a lo largo del tiempo de la pérdida de carga en el reactor de hidrotratamiento

Pérdida de carga a t = 0 (bar rel)	0,3
Pérdida de carga a t = 250 h (bar rel)	0,4
Pérdida de carga a t = 500 h (bar rel)	0,4
Pérdida de carga a t = 750 h (bar rel)	0,4
Pérdida de carga a t = 800 h (bar rel)	0,4

La pérdida de carga se mide como en el ejemplo 1.

5 Durante las 800 horas de funcionamiento del ensayo de hidrotratamiento, no se observó ningún aumento significativo de la pérdida de carga en el reactor. Esto se debe a que el flujo de aceite que alimenta el reactor está exento de metales, lo que suprime la obstrucción progresiva del reactor por acumulación de depósitos sólidos metálicos.

10 Este hidrocarburo líquido se trata después en un reactor de hidroisomerización y en condiciones operativas estrictamente idénticas a las descritas en el ejemplo 1. Se obtienen entonces en la salida unos gases (C4-), un corte de nafta (C5-150°C), y un corte de queroseno (150°C+).

La Tabla 2d da las características del corte de queroseno producido en estas condiciones.

15

Tabla 2d: Características del corte de queroseno producido

Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	764,5
Punto inicial D86 (°C)	160
Punto final 86 (°C)	295
Nitrógeno (ppm en peso)	< 0,3
Punto de desaparición de cristales (°C)	-50
Punto de ebullición instantánea (°C)	50

20 Se observa que el punto de desaparición de los cristales del corte de queroseno producido según la presente invención cumple con las especificaciones ASTM D7566 que requieren un punto de desaparición de los cristales de -40°C máx.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrotratamiento de una carga procedente de fuentes renovables seleccionadas entre los aceites y las grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres, para producir hidrocarburos parafínicos, en el que la etapa c) de hidrotratamiento opera en presencia de hidrógeno en exceso del consumo de hidrógeno teórico y en condiciones de hidrotratamiento a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, a una presión total comprendida entre 2 MPa y 15 MPa, con una proporción entre el caudal de hidrógeno y el caudal de carga bruta comprendida entre 300 y 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, y con un VVH global comprendido entre 0,1 y 5,0 h<sup>-1</sup>, en un reactor de lecho fijo que tiene varias zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprende un catalizador de hidrotratamiento sulfurado de tipo NiMo, y que comprende un soporte de alúmina, estando la cantidad de óxido de níquel comprendida entre el 1% y el 5% en peso de óxido de níquel (NiO), y estando la cantidad de trióxido de molibdeno comprendida entre el 5% y el 25% en peso de óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), expresándose los porcentajes en % en peso con respecto a la masa total del catalizador, y estando la relación ponderal expresada en óxido metálico entre Mo sobre Ni comprendida entre 10 y 2, conteniendo dicho catalizador utilizado en la etapa de hidrotratamiento un elemento dopante seleccionado entre el fósforo y el boro, solos o en una mezcla, siendo la cantidad en peso de óxido de dicho elemento dopante menor que el 10% y de al menos un 0,001% con respecto a la masa total del catalizador, caracterizado por que dicho procedimiento comprende al menos:
- a) una etapa a) en la que el flujo de carga total F0 se mezcla con un flujo RPP constituido por al menos una parte de la fracción líquida R que contiene hidrocarburos parafínicos procedentes de la etapa d) de separación y con un flujo de gas rico en hidrógeno H<sub>2</sub>P, llevándose dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 160 y 210°C, la relación de caudal másico RPP/FO está comprendida entre 0,1 y 5, y siendo la proporción del flujo H<sub>2</sub>P introducido con respecto al flujo de carga fresca total F0 tal que la relación entre el caudal volumétrico normal del flujo rico en hidrógeno y el caudal volúmico de carga fresca H<sub>2</sub>P/FO, está comprendida entre 300 y 1000 NL/L;
- b) una etapa b) de pretratamiento en la que dicha mezcla se introduce a una temperatura comprendida entre 160 y 210°C en una zona de pretratamiento en la que el flujo de dicha mezcla se hace a través de un medio poroso constituido por un lecho de partículas denominado lecho fijo, estando constituido dicho lecho de partículas por materiales sólidos catalíticos en mezcla o no con materiales sólidos no catalíticos, y presentando dicho lecho fijo una tasa de vacío entre 0,25 y 0,8, siendo dichos materiales sólidos catalíticos unos catalizadores sulfurados de tipo NiMo y que comprenden un soporte de alúmina, estando comprendida la cantidad de óxido de níquel entre el 1% y el 5% en peso de óxido de níquel (NiO), y la cantidad de trióxido de molibdeno comprendida entre el 5% y el 25% en peso de óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), expresándose los porcentajes en % en peso con respecto a la masa total del catalizador, y estando la proporción ponderal expresada en óxido metálico entre Mo a Ni comprendida entre 10 y 2, conteniendo dicho catalizador utilizado en la etapa de hidrotratamiento un elemento dopante seleccionado entre el fósforo y el boro, tomados solos o en mezcla, siendo la cantidad en peso de óxido de dicho elemento dopante menor que el 10% y al menos de un 0,001% con respecto a la masa total del catalizador, introduciéndose el efluente procedente de la zona de pretratamiento en una zona de separación, a fin de separar al menos un efluente a hidrotratar que contenga triglicéridos ( $F + \epsilon RPP + \delta H_2PP$ ), al menos un efluente líquido rico en parafina ( $(1-\epsilon) RPP + \alpha H_2PP$ ) y al menos un efluente gaseoso rico en hidrógeno ( $(1-\delta-\alpha) H_2PP$ ) con  $(\alpha + \delta)$  comprendido entre 0 y 1, y con  $\epsilon$  y  $\delta$  comprendido entre 0,01 y 0,5;
- c) una etapa c) de hidrotratamiento en la que al menos un efluente a hidrotratar resultante de la etapa b) de pretratamiento ( $F + \epsilon RPP + \delta H_2PP$ ), habiéndose sometido a una etapa de separación de un efluente rico en parafinas, se divide en al menos un cierto número de diferentes flujos parciales ( $F_1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP$ ) a ( $F_n + \epsilon_n RPP + \delta_n H_2PP$ ) igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, el primer flujo parcial ( $F_1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP$ ) se inyecta en la primera zona catalítica, el segundo flujo parcial ( $F_2 + \epsilon_2 RPP + \delta_2 H_2PP$ ) se inyecta en la segunda zona catalítica, y así sucesivamente, si n es mayor que 2,
- los diferentes flujos parciales se inyectan en las zonas catalíticas sucesivas en proporciones crecientes de tal manera que  $F_1/F$  sea menor que  $F_2/F$ , que a su vez es menor o igual a  $F_3/F$ , y así sucesivamente hasta que  $F_{(n-1)}/F$  sea menor que  $F_n/F$ , para producir un efluente que contenga hidrocarburos parafínicos,
- siendo la temperatura en la entrada de la zona Z1 mayor que 200°C, siendo las temperaturas en la entrada de las siguientes zonas catalíticas mayores que la de la entrada de la zona anterior, y menores que 280°C, y siendo las temperaturas a la salida de cada una de las zonas catalíticas menores que 380°C;
- d) una etapa d) de separación en la que dicho efluente que contiene hidrocarburos parafínicos se somete a al menos una etapa de separación que permite la separación de al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos;
- e) una etapa e) en la que al menos una parte R de dicha fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos procedentes de la etapa d) se divide en al menos un flujo RLC y en dicho flujo RPP reciclado aguas arriba de la etapa a) y mezclada con el flujo de carga total F0, siendo la proporción del flujo RPP introducido en dicha etapa a) con respecto al flujo de reciclaje total R tal que la relación de caudal másico RPP/R está comprendida entre 0,1 y 0,9, y dicho flujo RLC se divide en al menos un cierto número de diferentes flujos parciales R1 a Rn menor o igual

al número de zonas catalíticas n en el reactor, reciclándose dichos flujos R1 a Rn aguas arriba de las zonas catalíticas 1 a n, de tal modo que la relación másica entre el flujo hidrocarburos parafínicos ( $R1 + \epsilon_1 RPP$ ) enviado en la primera zona catalítica y el flujo parcial F1 de la carga introducida en la primera zona catalítica sea mayor o igual a 10,

5 en el que la carga procedente de fuentes renovables es bruta o se ha sometido al menos a una etapa de refinado del aceite, y en el que unas válvulas de regulación de los flujos parciales de carga y de hidrógeno ( $F1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP$ ) a ( $F_n + \epsilon_n RPP + \delta_n H_2PP$ ) y unos flujos de reciclado líquido R1 a Rn se controlan por los valores de temperatura a nivel de las entradas y de las salidas de las zonas catalíticas a fin de ajustar los flujos parciales de carga y de hidrógeno (10  $(F1 + \epsilon_1 RPP + \delta_1 H_2PP)$  a  $(F_n + \epsilon_n RPP + \delta_n H_2PP)$ ) así como los flujos de reciclado líquido R1 a Rn durante el funcionamiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación de caudal másico RPP/FO está comprendida entre 0,5 y 3.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho flujo de gas rico en hidrógeno H2P está constituido por al menos una parte de la fracción gaseosa procedente de la etapa d) de separación que se ha sometido a una etapa de purificación, eventualmente en mezcla con el hidrógeno fresco.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la tasa de reciclaje total (RT) es menor que 1,0, siendo dicha tasa de reciclaje total (RT) la relación másica entre el flujo de parafinas total del reciclaje enviado en las zonas catalíticas Z1 a Zn ( $RLC+RPP$ ) y el flujo total de la carga renovable enviado a las zonas catalíticas Z1 a Zn después del paso por la zona de pretratamiento (F):

$$RT = (RLC+RPP)/F = R/F.$$

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos una parte de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos procedente de la etapa d) de separación y no reciclada se hidroisomeriza en presencia de un catalizador de hidroisomerización.

Figura 1

