



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 873**

51 Int. Cl.:  
**C10G 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07732863 .1**

96 Fecha de presentación : **18.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2019854**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2009**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación.**

30 Prioridad: **25.05.2006 EP 06252735**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2011**

73 Titular/es: **BP OIL INTERNATIONAL LIMITED**  
**Chertsey Road**  
**Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB**

72 Inventor/es: **Gudde, Nicholas, John y**  
**Townsend, James, Adam**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 365 873 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).

**DESCRIPCION**

## Procedimiento de hidrogenación

5 Esta invención se refiere al campo de la hidrogenación, más concretamente al hidropesado de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos de origen biológico, para producir combustibles.

10 Los combustibles tales como gasolina, diesel y combustible para turbinas de combustión, se obtienen generalmente mediante el procesado de petróleo crudo. En una refinería de petróleo crudo, las composiciones precursoras del combustible se obtienen habitualmente mezclando fracciones de destilación directa procedentes de la unidad de destilación del crudo con corrientes de refinería derivadas del enriquecimiento de fracciones más pesadas o más ligeras procedentes de la unidad de destilación del crudo. Con frecuencia, estas composiciones contienen componentes indeseables, tales como compuestos aromáticos, olefinas o compuestos sulfurados, y requieren un tratamiento adicional con el fin de que resulten adecuados para su uso como combustibles. Un modo en el cual se consigue esto consiste en someterlas a procedimientos de hidrogenación tal como hidrotreamiento o hidrocracking con el fin de reducir niveles de componentes indeseables. Habitualmente, dichos procedimientos entrañan poner en contacto la composición precursora de combustible con hidrógeno a temperatura y presión elevadas, opcionalmente en presencia de un catalizador, en donde se hidrogenan olefinas y compuestos aromáticos a parafinas, y los compuestos que contienen azufre se convierten a sulfuro de hidrógeno, el cual puede ser separado del combustible empleando un recipiente de vaporización instantánea o recipiente separador.

20 Con la atención cada vez mayor sobre el dióxido de carbono derivado de combustibles fósiles y su potencial impacto sobre el cambio climático, existe una demanda que va en aumento de combustibles que reduzcan la cantidad neta de dióxido de carbono liberado a la atmósfera. Una manera de conseguir esto consiste en utilizar biomasa como la fuente del combustible. La biomasa, bien de origen vegetal o bien de origen animal, se obtiene finalmente mediante la fijación de dióxido de carbono atmosférico a través de fotosíntesis y procesos bioquímicos asociados. Dado que la cantidad de dióxido de carbono liberado tras la combustión de la biomasa es equivalente a la cantidad de dióxido de carbono extraído de la atmósfera durante su producción, la combustión de biomasa constituye efectivamente un proceso neutro al CO<sub>2</sub>. Sin embargo, puesto que la cantidad de materiales de origen biológico adecuados para utilizarse como combustibles, tal como diesel o gasolina, no siempre es suficiente para satisfacer la demanda, la mezcla de materiales de origen biológico con combustibles de origen mineral ahora existentes está siendo considerada cada vez más como una opción atractiva para reducir el impacto atmosférico del CO<sub>2</sub> del combustible.

30 Un problema asociado con la mezcla de aceites de origen biológico, tales como ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, con las formulaciones de combustible ya existentes es que puede ser necesario modificar los motores de combustión con el fin de que trabajen eficientemente con el combustible modificado. Una manera de evitar la necesidad de modificar el motor consiste en convertir los aceites biológicos a hidrocarburos que puedan mezclarse fácilmente con el combustible ya existente. Dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en US 5.705.722, en donde una biomasa como material de alimentación se hace reaccionar con hidrógeno para producir una mezcla de hidrocarburos, cuya fracción de destilado intermedio es adecuada para mezclarse con el combustible diesel convencional.

40 Otro procedimiento, descrito por Baldauf & Balfanz en VDE Reports No. 1126 (1994) pp 153-168, describe el co-hidrotreamiento de una corriente de destilado intermedio derivada de una refinería y aceite de origen biológico para producir un combustible diesel.

En US 2004/230085 se describe un procedimiento para producir un componente hidrocarbonado de origen biológico, en donde el procedimiento comprende una etapa HDO y una etapa de isomerización.

45 Sin embargo, un problema asociado con el co-hidrotreamiento de aceites de origen biológico, que comprenden ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, con una corriente de destilado intermedio de refinería es que el hidrotreamiento de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos es generalmente más exotérmico y consume más hidrógeno que el hidrotreamiento de un combustible de destilado intermedio. Además, se producen habitualmente más subproductos gaseosos tal como dióxido de carbono, lo cual puede conducir a mayores grados de corrosión de la instalación de procesado.

50 De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de una composición de combustible que comprende hidrocarburos derivados de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

- (a) alimentar hidrógeno y una primera corriente de procedimiento que comprende hidrocarburos a un primer reactor;
- (b) mantener condiciones dentro del primer reactor suficientes para producir una primera corriente de producto que contiene hidrocarburos con una menor concentración de compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos y/o de

olefinas en comparación con la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos, en donde dichos compuestos orgánicos que contienen heteroátomos se eligen entre compuestos distintos de ácidos carboxílicos y ésteres de los mismos;

(c) separar la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos del primer reactor;

5 caracterizado porque el procedimiento comprende además las etapas de:

(d) alimentar hidrógeno, un ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico, y al menos una porción de la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos a un segundo reactor;

(e) mantener condiciones dentro del segundo reactor suficientes para convertir al menos parte del ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico a uno o más hidrocarburos;

10 (f) separar una segunda corriente de producto que contiene hidrocarburos del segundo reactor, en donde al menos una porción de los hidrocarburos se deriva del ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico.

La presente invención comprende dos etapas de hidrogenación, en donde la primera etapa implica poner en contacto una primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos con hidrógeno para reducir los niveles de olefina y/o compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos allí contenidos, para producir una primera corriente de producto que contiene hidrocarburos, y la segunda etapa implica la hidrogenación de un ácido carboxílico y/o éster del mismo en combinación con al menos una porción de la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos. Dicho procedimiento permite hidrogenar ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos de una manera que es fácilmente retroadaptable a los procedimientos de hidrogenación existentes, tal como se llevan a cabo por ejemplo en una refinería de petróleo crudo, lo cual reduce al mínimo cualquier tiempo de interrupción o parada durante la instalación y puesta en marcha del segundo reactor. Además, se pueden mantener tales condiciones dentro del segundo reactor que se optimiza la hidrogenación del ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico a hidrocarburos, cuyas condiciones pueden ser diferentes de las condiciones mantenidas en el primer reactor. La presente invención resulta particularmente adecuada para la producción de composiciones de combustible, en donde los componentes derivados del ácido carboxílico y/o éster del mismo se encuentran en minoría, de manera que las hidrogenaciones separadas permiten lograr rendimientos óptimos en el combustible deseado para cada material de alimentación. Con preferencia, el combustible comprende del orden de 0,1 a 49,9% en peso de componentes derivados de ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico, tal como del orden de 2 a 15% en peso.

Se puede emplear una mezcla de más de un ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico. El ácido carboxílico y/o éster, o mezclas de ácidos carboxílicos y/o ésteres, se elige preferentemente de manera que el hidrocarburo o hidrocarburos producidos por la reacción en el segundo reactor son del mismo orden que aquellos del combustible diana. Por ejemplo, los combustibles diesel comprenden habitualmente hidrocarburos que tienen del orden de 10 a 22 átomos de carbono. Así, serían adecuados los ácidos carboxílicos que producen hidrocarburos con números de átomos de carbono de este orden, tales como ácidos mono- o di-carboxílicos, incluyendo ácido n-hexadecanoico o ácido 1,16-dihexadecanoico y/o sus ésteres. También son adecuados los ácidos grasos y/o sus ésteres, con fórmula general  $R^1C(O)OH$  y/o  $R^1C(O)O-R^2$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$  son normalmente cadenas hidrocarbonadas. Ejemplos de ácidos grasos y/o ésteres adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención en la producción de un combustible diesel incluyen, por ejemplo, ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, linoleico, linolénico, oleico, araquirico y erúico y/o sus ésteres, en donde  $R^1$  comprende 11, 13, 15, 17, 17, 17, 17, 19 y 21 átomos de carbono respectivamente. Los ésteres pueden estar presentes como mono-, di- o tri-glicéridos, con fórmula general  $[R^1C(O)O]_nC_3H_5(OH)_{3-n}$ , en donde  $n = 1, 2$  o  $3$  para mono-, di- o tri-glicéridos respectivamente. Los ácidos grasos y/o sus ésteres pueden tener grupos hidrocarburo saturados o insaturados. Los di- o tri-glicéridos pueden comprender cadenas hidrocarbonadas derivadas de los mismos o diferentes ácidos grasos.

Con preferencia, el ácido carboxílico y/o éster se deriva de biomasa, siendo un componente por ejemplo de aceite o grasa de origen vegetal o animal. El uso de ácidos carboxílicos y/o ésteres de origen biológico asegura que la composición de combustible resultante tenga una menor emisión neta de dióxido de carbono atmosférico en comparación con un combustible equivalente derivado puramente de fuentes minerales. Fuentes biológicas adecuadas de ácidos carboxílicos y/o ésteres incluyen aceites de origen vegetal, tales como aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de canola, aceite de girasol, tall oil, aceite de maíz, aceite de soja. Los aceites o grasas animales, tales como grasa de sebo o grasa de pollo, son también fuentes adecuadas de ácidos carboxílicos y/o ésteres, así como los aceites residuales, tales como aceites de cocina ya utilizados.

Los aceites o grasas biológicos comprenden triglicéridos con grupos hidrocarburo que tienen números de átomos de carbono conmensurables con los hidrocarburos encontrados habitualmente en el combustible diesel. De este modo, el procedimiento de la presente invención se emplea preferentemente para producir combustible diesel, en donde el segundo reactor se mantiene bajo condiciones de hidrotatamiento, lo cual consume menos hidrógeno y requiere menos energía que la conversión de aceites o grasas biológicos a combustibles de punto de ebullición más bajo, tales como combustibles para turbinas de combustión, gasolina o LPG, que generalmente requieren condiciones de hidrocracking más rigurosas.

En el procedimiento de la presente invención, se alimenta una primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos a un primer reactor, en donde se hace reaccionar con hidrógeno. La primera corriente de

procedimiento que contiene hidrocarburos es adecuadamente una corriente de procedimiento líquida. Se puede derivar de gas o carbón, en donde se han producido hidrocarburos líquidos a partir de los mismos por medio de procedimientos tales como reformado con vapor de agua y/o oxidación parcial junto con síntesis de Fischer Tropsch. Alternativamente, la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos se puede derivar de petróleo crudo. La presente invención es particularmente adecuada para corrientes de procedimiento que contienen hidrocarburos líquidos derivados de petróleo crudo, ya que los mismos son de mayor contenido en compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos en comparación con los hidrocarburos derivados de la síntesis Fischer Tropsch.

Corrientes de procedimiento adecuadas derivadas del refino de petróleo crudo incluyen nafta, queroseno o fracciones de destilado intermedio. La corriente de procedimiento puede ser una fracción de destilación directa tomada directamente de una unidad de destilación de petróleo crudo, o bien puede derivarse de o comprender hidrocarburos producidos por otros procedimientos de refinería, tales como cracking, reformado, coquificación, desaromatización y/o alquilación. Normalmente, las corrientes derivadas de petróleo crudo contienen componentes tales como olefinas y/o compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos, en particular compuestos de organoazufre y, por tanto, se tratan adecuadamente con hidrógeno mediante procedimientos tales como hidrocracking o hidrot ratamiento.

La primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos comprende preferentemente hidrocarburos de destilado intermedio que hierven a temperaturas generalmente del orden de 150 a 400° C, y en donde el número de átomos de carbono es normalmente del orden de 10 a 22 átomos de carbono. Esta fracción se emplea preferentemente para producir combustible diesel, aunque también se puede emplear para producir aceite de calefacción y combustible para turbinas de combustión. La fracción de destilación directa se puede mezclar con hidrocarburos producidos por otros procedimientos de refinería, tales como cracking con vapor de agua y/o hidrocracking de fracciones de crudo más pesadas, que producen hidrocarburos en un intervalo de ebullición similar al de la fracción de destilación directa.

La primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos comprende alcanos, olefinas y/o uno o más compuestos que contienen heteroátomos. Normalmente, los compuestos que contienen heteroátomos son compuestos que contienen azufre tales como mercaptanos o tioles. Generalmente están presentes en concentraciones mayores que aquellas permitidas en el combustible deseado mediante las autoridades reguladoras del estado. De este modo, el contenido en azufre de la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos es generalmente de 200 ppm o más, tal como 0,1% en peso o más, por ejemplo del orden de 0,2 a 2% en peso, expresado como azufre elemental. Las olefinas pueden estar presentes en concentraciones de hasta 50% en peso, normalmente hasta 20% en peso. Otros posibles constituyentes de la primera corriente de producto que contiene hidrógeno incluyen compuestos aromáticos, tales como naftenos. Con preferencia, la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos no comprende ácidos carboxílicos y/o ésteres o constituyentes derivados de biomasa, ya que estos se alimentan preferentemente al segundo reactor.

Las condiciones en el primer reactor se mantienen con el fin de reducir la concentración de olefinas y/o compuestos orgánicos que contienen heteroátomos contenidos en la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos. Esto se puede conseguir empleando condiciones normalmente utilizadas en los procesos de hidrocracking o hidrot ratamiento en refinerías.

El hidrot ratamiento o hidrocracking se efectúa normalmente a temperaturas del orden de 250 a 430° C y presiones del orden de 20 a 200 bares absolutos (2 a 20 MPa). La severidad de las condiciones depende de la naturaleza de la corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos que ha de alimentarse al reactor y de la naturaleza del producto combustible deseado. Por ejemplo, cuando se separan compuestos orgánicos que contienen heteroátomos de una corriente adecuada para combustible de gasolina constituye el interés principal, habitualmente se emplean condiciones de hidrot ratamiento de baja severidad utilizando temperaturas del orden de 250 a 350° C y presiones de 20 a 40 bares absolutos (2 a 4 MPa). Para la separación de compuestos orgánicos que contienen heteroátomos de una corriente de procedimiento adecuada para combustible diesel, entonces pueden emplearse condiciones de hidrot ratamiento de severidad moderada, con temperaturas normalmente del orden de 300 a 400° C y presiones del orden de 30 a 70 bares absolutos (3 a 7 MPa). Para materiales de alimentación de gasóleo de vacío pueden emplearse condiciones de hidrot ratamiento más severas, tales como temperaturas del orden de 350 a 410° C y presiones del orden de 70 a 150 bares absolutos (7 a 15 MPa). Cuando se requiere el cracking de materiales de alimentación para producir, por ejemplo, una mezcla de hidrocarburos adecuada para combustibles de gasolina y/o diesel, entonces se emplean condiciones de hidrocracking de mayor severidad, tales como temperaturas del orden de 350 a 430° C y presiones del orden de 100 a 200 bares absolutos (10 a 20 MPa).

La reacción de hidrogenación en el primer reactor puede ser catalizada o sin catalizar, preferentemente catalizada. Catalizadores adecuados incluyen aquellos que comprenden uno o más de Ni, Co, Mo (otros), preferentemente Ni y Mo o Co y Mo. El catalizador está soportado normalmente sobre un soporte tal como zirconia, titanía o gamma-alúmina, preferentemente gamma-alúmina. Dichos catalizadores son adecuados tanto para el hidrot ratamiento como para el hidrocracking, dependiendo de las condiciones de reacción.

La reacción en el primer reactor puede ser una reacción de hidrocracking en presencia de un catalizador de hidrocracking, una reacción de hidrotratamiento en presencia de un catalizador de hidrotratamiento o puede ser una reacción combinada de hidrocracking e hidrotratamiento, opcionalmente en presencia de dos o más lechos de catalizador.

- 5 El producto del primer reactor, la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos, tiene concentraciones de olefinas y/o compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos que son más bajas que en la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos alimentada al primer reactor.

10 En una modalidad preferida de la invención, las concentraciones de azufre en la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos son normalmente menores de 200 ppm expresado como azufre elemental. Al menos una porción de la corriente de producto que contiene hidrocarburos se alimenta al segundo reactor, opcional y preferentemente con separación previa de componentes ligeros tales como sulfuro de hidrógeno e hidrógeno sin reaccionar, empleando, por ejemplo, un separador de vaporización instantánea. El hidrógeno sin reaccionar puede ser adecuadamente reciclado de nuevo al primer reactor, usado como alimentación al segundo reactor, o bien usado en cualquier otro punto, por ejemplo en un procedimiento de refinería diferente.

15 El ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico se alimenta al segundo reactor con hidrógeno y al menos una porción de la corriente de producto del primer reactor. Una ventaja de diluir el ácido carboxílico y/o éster en el segundo reactor con la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos que ya se ha hecho reaccionar con hidrógeno, es que se reduce la exotermia generada en el segundo reactor. Esto es particularmente ventajoso a la hora de mejorar el rendimiento en diesel, por ejemplo, dado que se reduce la producción de hidrocarburos más ligeros que resultan más adecuados para gasolina o LPG (gas de petróleo licuado). También puede prolongar la vida activa del catalizador al reducir al mínimo las temperaturas a las cuales se expone. Por otro lado, el efecto de diluir la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos puede mitigar el grado de ensuciamiento del catalizador lo cual puede ocurrir por reducción de las condiciones secundarias indeseadas del ácido carboxílico y/o éster. El efecto de dilución también puede reducir el consumo de hidrógeno dentro del lecho de catalizador, conduciendo ello a una menor coquificación del catalizador. Todavía otra ventaja más de combinar el ácido carboxílico y/o éster con una porción de la primera corriente de producto para el segundo reactor es que pueden reducirse aún más las concentraciones de cualesquiera olefinas y/o compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos, residuales, que permanecen en la primera corriente producto procedente del primer reactor.

30 El ácido carboxílico y/o éster, el hidrógeno y la porción de la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos se puede alimentar al segundo reactor por separado. Alternativamente, cualquiera o todos los componentes separados pueden mezclarse previamente antes de alimentarse al segundo reactor. Opcionalmente, otros hidrocarburos, por ejemplo una porción de la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos que no se ha alimentado al primer reactor, puede alimentarse al segundo reactor en adición a la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos y el ácido carboxílico y/o éster. En esta modalidad, la cantidad de cualesquiera hidrocarburos adicionales alimentados al segundo reactor es suficientemente baja de manera que puedan conseguirse todavía las ventajas logradas por la dilución del ácido carboxílico y/o éster con una corriente de producto ya hidrogenada (la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos).

40 En el segundo reactor se mantienen condiciones tales que el ácido carboxílico y/o éster se convierte a uno o más hidrocarburos. Habitualmente, durante la reacción se producen también otros productos tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, propano y agua. Las condiciones normalmente utilizadas en un aparato de hidrotratamiento o hidrocracking, como se ha descrito anteriormente, se mantienen en el segundo reactor, siendo estas dependientes de la naturaleza del ácido carboxílico y/o éster o del material de biomasa que se alimenta al reactor. El consumo de hidrógeno por el ácido carboxílico y/o éster es generalmente más grande que aquel de la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos que también se alimenta al segundo reactor, por lo que generalmente se mantienen condiciones de hidrotratamiento con el fin de prevenir el uso de más hidrógeno del necesario a través de procedimientos tal como hidrocracking de cualquiera de los componentes de la alimentación. Normalmente se mantienen temperaturas del orden de 200 a 410° C, con preferencia del orden de 320° C a 410° C. Habitualmente, se emplean presiones del orden de 20 a 200 bares absolutos (2 a 20 MPa), con preferencia del orden de 50 a 200 bares absolutos (5 a 20 MPa). En el reactor se mantienen preferentemente condiciones tales que se consigue una conversión casi completa del ácido carboxílico y/o éster, por ejemplo una conversión mayor del 90% en peso, preferentemente una conversión mayor del 95%.

55 La segunda corriente de producto que contiene hidrocarburos separada del segundo reactor comprende uno o más hidrocarburos derivados del ácido carboxílico y/o éster alimentado al segundo reactor. Opcional y preferentemente, la segunda corriente de producto que contiene hidrocarburos se trata para separar impurezas finales ligeras, tales como hidrógeno sin reaccionar o cualquier sulfuro de hidrógeno derivado de una desulfuración adicional de la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos. Esto se logra adecuadamente por medio de un separador por evaporación instantánea, por ejemplo.

Dado que el segundo reactor se hace trabajar preferentemente bajo condiciones de hidrotratamiento, el catalizador

en el segundo reactor es con preferencia un catalizador de hidrotratamiento como anteriormente se ha descrito.

En las modalidades de la invención que disponen de un catalizador sulfurado en el segundo reactor, entonces el sulfuro de hidrógeno generado a partir de las reacciones de desulfuración en el primer reactor puede ayudar convenientemente a mantener un metal activo sulfurado en el segundo reactor.

5 Cualquiera o ambas de la primera y segunda corrientes de producto que contienen hidrocarburos pueden comprender algunos hidrocarburos que son demasiado pesados o ligeros para utilizarse como un solo tipo de combustible. De este modo, cualquiera o ambas de las corrientes de producto pueden ser opcionalmente fraccionadas o destiladas de manera que, por ejemplo, puede producirse una o más de una fracción de hidrocarburos ligeros, una fracción de gasolina, una fracción de combustible para turbina de combustión y una  
10 fracción de diesel. Esto reduce al mínimo los residuos del procedimiento y asegura que la mezcla de combustible final mantenga la calidad y consistencia de combustibles análogos producidos por medios distintos a los de la presente invención.

El procedimiento será ilustrado ahora con referencia a la figura 1, la cual es una vista esquemática de un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

15 Una corriente de destilado intermedio de obtención directa 1 con un contenido en azufre de 1% en peso se alimenta, junto con hidrógeno 2, al primer reactor 3, que contiene un catalizador sulfurado de Co-Mo/alúmina. Las condiciones en el primer reactor son de 370° C y una presión de 100 bares absolutos. La Velocidad Espacial Horaria de Líquido (LHSV) del destilado medio sobre el catalizador es de 3 hr<sup>-1</sup>. La primera corriente de producto que contiene hidrocarburos 4 separada del reactor, que tiene un contenido en azufre de 75 ppm se junta con una alimentación de tallow oil 5 y se alimenta a un segundo reactor 7 junto con hidrógeno 6. El segundo reactor se mantiene a 350° C y una presión de 99 bares absolutos, con una LHSV total (es decir, la LHSV combinada del producto del primer reactor y del aceite biológico) de 4 hr<sup>-1</sup>. La segunda corriente de producto que contiene hidrocarburos 8 separada del  
20 segundo reactor se alimenta a un separador por vaporización instantánea 9, en donde los componentes volátiles 10, incluyendo H<sub>2</sub>S e hidrógeno sin reaccionar, se separan de una fase líquida 11 que comprende hidrocarburos de combustible. La fase líquida que comprende hidrocarburos de combustible se alimenta a una columna de fraccionamiento y rectificación 12 que opera a 2 bares absolutos con una temperatura en la base de la columna de 380° C. Una fase líquida 13 que comprende hidrocarburos ligeros y sulfuro de hidrógeno se separa por la cabeza de la columna, se retira una corriente de combustible para turbinas de combustión 14 por la porción intermedia de la columna por encima del punto en el cual se alimenta la corriente de hidrocarburos de combustible 11, y una corriente  
25 de combustible diesel 15 se separa por la base de la columna. El combustible diesel tiene un contenido en azufre menor de 50 ppm.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una composición de combustible que comprende hidrocarburos derivados de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos, cuyo procedimiento comprende las etapas de:
- 5 (a) alimentar hidrógeno y una primera corriente de procedimiento que comprende hidrocarburos a un primer reactor;  
 (b) mantener condiciones dentro del primer reactor suficientes para producir una primera corriente de producto que contiene hidrocarburos con una menor concentración de compuestos orgánicos conteniendo heteroátomos y/o de olefinas en comparación con la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos, en donde dichos compuestos orgánicos que contienen heteroátomos se eligen entre compuestos distintos de ácidos carboxílicos y  
 10 ésteres de los mismos;  
 (c) separar la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos del primer reactor;  
 caracterizado porque el procedimiento comprende además las etapas de:  
 (d) alimentar hidrógeno, un ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico, y al menos una porción de la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos a un segundo reactor;  
 15 (e) mantener condiciones dentro del segundo reactor suficientes para convertir al menos parte del ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico a uno o más hidrocarburos;  
 (f) separar una segunda corriente de producto que contiene hidrocarburos del segundo reactor, en donde al menos una porción de los hidrocarburos se deriva del ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la composición de combustible es un combustible diesel.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico es un ácido y/o éster graso.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico se deriva de una grasa o aceite vegetal o animal.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la primera corriente de procedimiento que  
 25 contiene hidrocarburos comprende hidrocarburos de destilado intermedio de una refinería de petróleo crudo.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde los hidrocarburos comprenden hidrocarburos de destilado intermedio de obtención directa e hidrocarburos derivados de otro procedimiento de refinería con un intervalo de ebullición similar al de la fracción de destilación u obtención directa.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la primera corriente de procedimiento que contiene hidrocarburos tiene una concentración de azufre de 200 ppm o más, expresado como azufre elemental.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la primera corriente de producto que contiene hidrocarburos comprende menos de 200 ppm de azufre expresado como azufre elemental.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el primer reactor se mantiene a una temperatura del orden de 250 a 430° C y una presión del orden de 20 a 200 bares absolutos (2 a 20 MPa).
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el segundo reactor se mantiene a una temperatura del orden de 200 a 410° C y una presión del orden de 20 a 200 bares absolutos (2 a 20 MPa).
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde se alimentan hidrocarburos adicionales al segundo reactor.

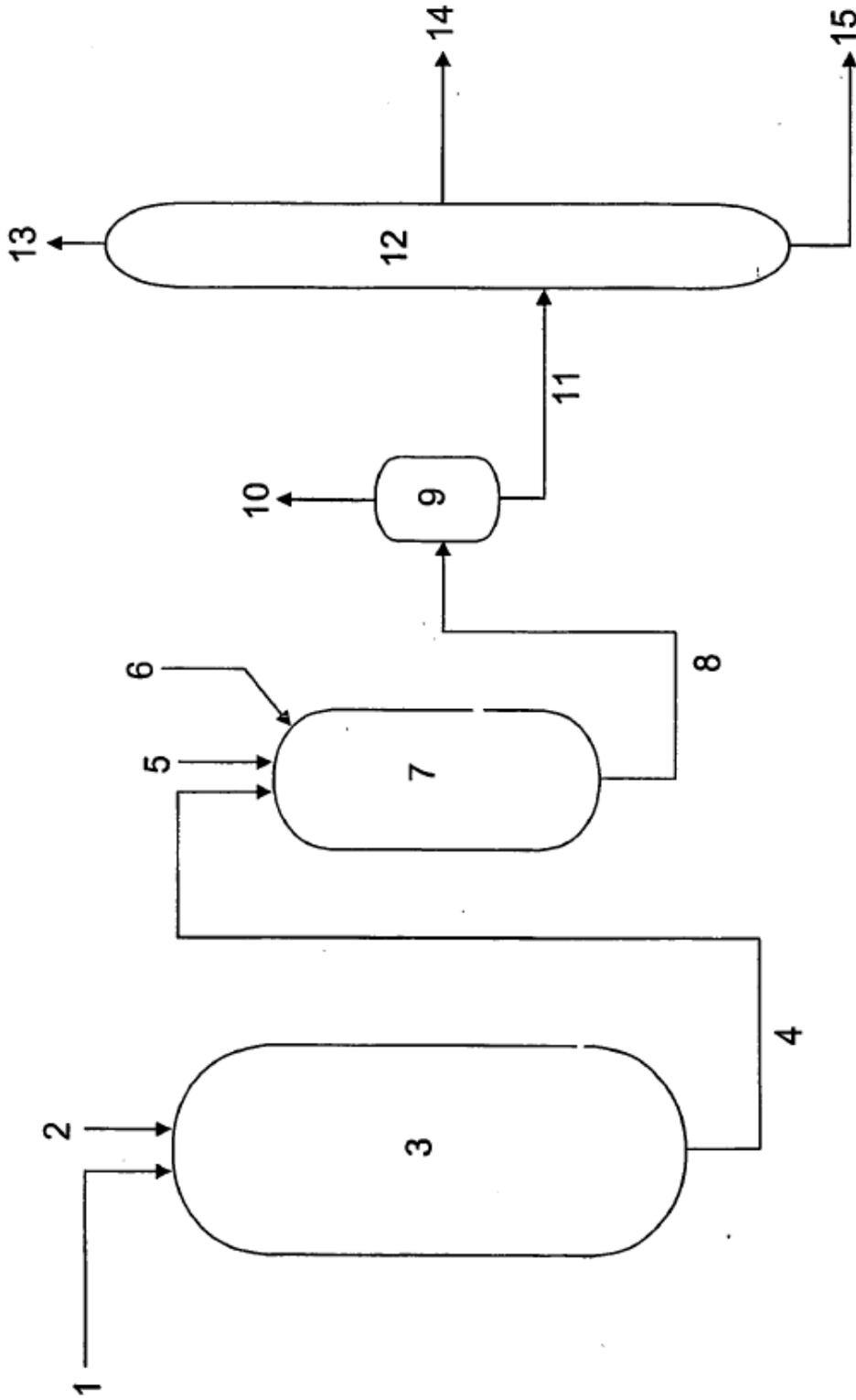


Figura 1