

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 926**

51 Int. Cl.:
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09251463 .7**
96 Fecha de presentación: **02.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2130812**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54 Título: **PROCESO PARA PRODUCIR OLEFINAS LIGERAS A PARTIR DE UNA ALIMENTACIÓN QUE CONTIENE TRIGLICÉRIDOS.**

30 Prioridad:
03.06.2008 BR PI0802222

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.01.2012

73 Titular/es:
**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
AVENIDA REPUBLICA DO CHILE 65
RIO DE JANEIRO, RJ, BR**

72 Inventor/es:
**Gomes, Jefferson Roberto;
Cabral, Julio Amílcar Ramos;
Pinho, Andrea de Rezende y
Soares de Azevedo, Luis Fernando**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

ES 2 372 926 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

Proceso para producir olefinas ligeras a partir de una alimentación que contiene triglicéridos.

CAMPO DE LA INVENCION

5 El proceso se refiere a la producción de olefinas ligeras a partir de alimentaciones que contienen triglicéridos, obtenidas de biomasa vegetal y/o animal. Más específicamente, el proceso combina la hidroconversión catalítica de los triglicéridos, para obtener una fracción líquida de hidrocarburos parafínicos lineales, y el craqueo catalítico de esta fracción líquida en condiciones del proceso para maximizar la producción de etileno y propileno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Actualmente existe un considerable interés en el procesamiento de biomasa vegetal y/o animal para obtener combustibles tales como biodiesel y etanol, en lugar de combustibles fósiles no renovables, y contribuir de este modo a la mejora de las condiciones del medio ambiente.

Partiendo de la biomasa vegetal y/o animal, habitualmente se obtienen aceites orgánicos ricos en triglicéridos, y se usan ampliamente en la industria.

15 La hidroconversión de estos aceites orgánicos ricos en triglicéridos, mezclados con gasóleo procedente del petróleo, es una alternativa ventajosa que añade calidad al combustible producido, como se describe en el documento de patente PI 0500591-4 para un proceso para la conversión en hidrocarburos parafínicos con punto de ebullición en el intervalo del gasóleo.

20 En general, un proceso de hidroconversión de aceites orgánicos, obtenidos de biomasa vegetal y/o animal, comprende la reacción de hidrógeno con los ácidos grasos que componen las moléculas de los triglicéridos para producir hidrocarburos parafínicos.

25 El proceso de hidroconversión, denominado HDT, incluye el paso de un flujo de hidrocarburos, en contacto con un flujo de hidrógeno, en un lecho de catalizador fijo, en condiciones de presión entre 1 MPa y 15 MPa, y temperatura entre 280°C y 400°C. Los catalizadores comerciales se emplean habitualmente en forma de óxido metálico (**Ni** y **Mo**, **Co** y **Mo**, **Ni** y **W**), soportado sobre alúmina gamma, estando estos catalizadores sulfurados para obtener la forma más activa del lecho de catalizador en el proceso.

30 Un factor importante en el proceso HDT convencional, que hace difícil usar alimentaciones de aceite orgánico obtenidas de biomasa, es el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidroconversión de los triglicéridos de la alimentación en un reactor que funciona de forma adiabática con temperatura en aumento a lo largo del lecho de catalizador. Sin embargo, para minimizar los efectos no deseables de una temperatura excesiva a lo largo del lecho de catalizador, puede diseñarse un reactor de HDT con más de un lecho de catalizador, con inyección de un flujo reciclado entre los lechos, para reducir la velocidad de aumento de la temperatura en el lecho de catalizador del reactor.

35 En resumen, un proceso de HDT de alimentación que contiene triglicéridos se basa en la estructura molecular de los constituyentes de la alimentación y en las características del catalizador empleado en el proceso. En condiciones de hidroconversión, inicialmente hay reacciones de hidrogenación de los dobles enlaces, seguidas de reacciones de craqueo térmico de las moléculas saturadas de mayor peso molecular. El tamaño de las moléculas saturadas promueve las reacciones de craqueo térmico, en condiciones de altas temperaturas, que forman ácidos carboxílicos y acroleína. Por ejemplo, en la conversión de aceite de soja, los ácidos carboxílicos pueden experimentar degradación térmica mediante reacciones de descarboxilación que dan como resultado nC17 y CO₂, así como reacciones de descarboxilación con la producción de nC17, CO y agua; y reacciones de deshidratación que producen nC18 y agua. También se cree que una molécula de acroleína reacciona en presencia del catalizador e hidrógeno produciendo propano, y el CO también reacciona, produciendo metano y agua.

45 También aplicados para la producción de combustibles, los procesos de craqueo catalítico de aceites orgánicos obtenidos de biomasa vegetal y/o animal representan una alternativa al procesamiento de destilados de petróleo, y también se aplican para la producción de olefinas ligeras y aromáticas, que con de un valor económico considerable para la industria petroquímica.

50 Habitualmente, en el craqueo catalítico en lecho fluido petroquímico - FCC, se procesan alimentaciones con puntos de ebullición desde el intervalo de las naftas hasta el de los residuos atmosféricos, con el propósito de producir hidrocarburos de tamaño molecular aún más pequeño que aquellas encontradas en una gasolina, en particular moléculas de las olefinas etileno y propileno (C₂= y C₃=). Habitualmente, estos productos se maximizan aumentando la conversión, con una disminución de la producción de productos pesados tales como aceite decantado (**DO**) y aceite de ciclo ligero (**LCO**), así como a través de selectividad, minimizando la formación de sub-productos no deseables, tales como coque y gas de combustión.

Para conseguir este objetivo, el sistema catalítico se modifica normalmente añadiendo, a un catalizador típico, un

componente especial que es capaz de convertir olefinas con de cinco a ocho átomos de carbono en olefinas más pequeñas.

Opcionalmente, se requiere un aumento de la temperatura de reacción, hasta un valor que puede superar los 620°C en la salida del reactor (**TRX**). Sin embargo, las temperaturas de reacción altas alteran la selectividad de las reacciones de craqueo catalítico, produciendo un aumento no deseable de la producción de gas de combustión. Las altas temperaturas también promueven la formación de hidrocarburos aromáticos con puntos de ebullición en el intervalo de la gasolina y de LCO, que son productos poco reactivos en craqueo catalítico e interrumpen la secuencia de reacciones que producirían productos ligeros deseables. Otro aspecto negativo de la alta temperatura es la producción de butadienos, precursores de coque que pueden depositarse en la tubería de transferencia y en la vasija del reactor.

Además de la temperatura de reacción y la especificidad del catalizador, otro aspecto importante para la reacciones de craqueo en un proceso de FCC petroquímico es el contacto inicial del catalizador con la alimentación, que tiene una influencia decisiva sobre la conversión y la selectividad del proceso para generar productos de mayor valor. Por lo tanto, es importante tener la máxima atomización posible de la alimentación en los inyectores, para garantizar la homogeneidad de la mezcla de catalizador/alimentación, en la entrada del reactor de FCC.

Para la producción de olefinas en el FCC petroquímico, pueden usarse catalizadores que contienen zeolitas de tipo Y, soportadas sobre una matriz activa de alúmina y un aglutinante, teniendo preferentemente dichas zeolitas un bajo contenido de tierras raras en su composición. También es posible usar zeolitas de tipo ZSM-51, un componente especial capaz de convertir olefinas con de cinco a ocho átomos de carbono en olefinas más pequeñas.

Los catalizadores usados para el craqueo petroquímico deben contener zeolitas de tipo USY, REY y ZSM, las zeolitas de tipo ZSM con una proporción de sílice-alúmina igual a 10 o más, incluyendo por ejemplo zeolitas **ZSM-5 (MFI)**, ZSM-11, ZSM-12 y ZSM-35, que son las principales usadas para la conversión de hidrocarburos.

En el FCC petroquímico de aceites vegetales, se menciona en particular la patente PI 8304794, que enseña las condiciones del proceso para obtener una mayor conversión de una alimentación de aceite de soja, en comparación con los resultados para FCC de una alimentación habitual de gasóleo.

La patente US 7.288.685 enseña un proceso de FCC petroquímico para la producción de olefinas a partir de una alimentación de aceites vegetales, purificada previamente de contaminantes metálicos, usando un catalizador zeolítico, que contiene zeolitas de tipo ZSM como constituyente principal. En general, los resultados de un proceso de FCC petroquímico muestran un aumento de la producción de olefinas que acompaña al aumento de la severidad del proceso, pero también hay una mayor formación de gas de combustión y coque, así como otros hidrocarburos más pesados que los constituyentes con un punto de ebullición en el intervalo de la nafta.

Además, el FCC petroquímico puede aplicarse en el procesamiento combinado de biomasa, como se enseña en la patente US 5.504.259 para la producción de gasolina a partir de biomasa y residuos plásticos tales como PVC y polietileno. En este caso, la alimentación experimenta en primer lugar una fase de pirólisis y el producto líquido oleoso de la pirólisis se somete a continuación a craqueo catalítico, para generar olefinas ligeras que se oligomerizan con alcohol para la producción de éter, que puede añadirse a la gasolina para aumentar el rendimiento global del producto.

Por lo tanto existe claramente una búsqueda de alternativas para el procesamiento de biomasa para obtener productos de mayor valor económico, tales como olefinas ligeras ($C_2=$ y $C_3=$) y gasolina (C_5+).

A continuación, se describe un proceso que combina hidroconversión y craqueo catalítico para obtener aumentos de conversión y selectividad para la producción de olefinas ligeras ($C_2=$ y $C_3=$), a partir de una alimentación que contiene triglicéridos de biomasa vegetal y/o animal, con un alto grado de conversión del proceso.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso para la producción de olefinas a partir de una alimentación que comprende triglicéridos mediante la conversión de dichos triglicéridos en etileno y/o propileno, que comprende:

- a) hidroconversión de una alimentación que contiene triglicéridos con ácidos grasos de cadena carbonada C_9 - C_{18} obtenible de biomasa vegetal y/o animal, en contacto con un flujo de gas que comprende al menos el 50% en peso de hidrógeno, sobre un catalizador de óxidos metálicos para producir: una fracción de gas de combustión y vapor de agua; una fracción gaseosa que comprende al menos el 50% en peso de propano, y una fracción líquida que comprende hidrocarburos saturados y gases disueltos;
- b) separación de la fracción líquida de hidrocarburos saturados, que comprende al menos el 50% en peso de hidrocarburos C_9 - C_{18} lineales saturados; y
- c) craqueo catalítico en lecho fluido de la fracción líquida separada, con un lecho de catalizador que comprende entre el 30 y el 70% en peso de zeolitas, en condiciones petroquímicas, donde la temperatura

en una salida del reactor está entre 450°C y 620°C, el tiempo de residencia en el interior del reactor está entre 1 y 10 segundos y se inyecta vapor en una cantidad entre el 5 y el 50% en peso con respecto a la alimentación que entra en el reactor.

5 En términos generales, el proceso para la producción de olefinas ligeras, con maximización de etileno y propileno, combina una fase de hidroconversión - **HDT** de una alimentación que contiene triglicéridos para obtener una fracción líquida de hidrocarburos parafínicos y una fase de craqueo catalítico en lecho fluido - **FCC** en condiciones de craqueo petroquímico.

Los productos de la hidroconversión se separan en tres fracciones, concretamente:

- a) una fracción de gas de combustión y vapor de agua;
- 10 b) una fracción gaseosa constituida principalmente por propano; y
- c) una fracción líquida de hidrocarburos saturados (C9 - C18) y gases disueltos.

Después de la separación, la fracción líquida de hidrocarburos saturados se somete directamente a una fase de craqueo en un catalizador rico en zeolita, preferentemente de tipo ZSM-5, en proporciones entre el 1 y el 55% en peso.

15 De esta manera, el proceso proporciona una mayor selectividad para olefinas ligeras, principalmente etileno y propileno (C₂= y C₃=), así como un mayor grado de conversión en comparación con el craqueo de un gasóleo hidrogenado o en comparación con el FCC de aceite orgánico que contiene triglicéridos, sin la fase de hidroconversión. Los aumentos de selectividad y grado de conversión, superiores al 80% en peso, se ilustran en los ejemplos.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 adjunta muestra el diagrama de flujo del proceso con las fases de: hidroconversión - HDT (1), separación (2) de la fracción líquida (B) y craqueo catalítico en lecho fluido - FCC (3) de la fracción líquida, a partir de una alimentación rica en triglicéridos (A) obtenida de biomasa vegetal y/o animal para maximizar la producción de olefinas ligeras (C=), principalmente etileno y propileno. Otros productos son: gas de combustión (FG), propano (C3), butano y butenos (C4) y gasolina (C₅+).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El objetivo de los procesos que se describen a continuación es producir olefinas ligeras (C₂= y C₃=), a partir de una alimentación que contiene triglicéridos con ácidos grasos de cadena carbonada (C9 - C18) obtenida a partir de biomasa vegetal y/o animal.

30 Dichos triglicéridos y/o ácidos grasos están presentes a alta concentración en: aceite de soja (Glycine max), aceite de ricino (Ricinus communis), aceite de semilla de algodón (Gossypium hirsutum o G. barbadenseis), aceite de palma brasileña (Elaies guinensis), aceite de pino (aceite de pulpa de madera), aceite de girasol (Helianthus annuus), aceite de nuez de Barbados o nuez purgante (Jatropha curcas), aceite de alga marina, sebo y otros aceites de origen animal o vegetal.

35 Para el proceso, la alimentación puede incluir un único aceite o una mezcla de dos o más aceites, en proporciones cualesquiera, sin limitar el uso de otras materias primas, que contiene concentraciones superiores al 65% en peso de triglicéridos y/o ácidos grasos.

40 Las alimentaciones de aceites orgánicos, principalmente parafínicos (por ejemplo: aceite de palma brasileña y aceite de origen animal) son las más adecuadas ya que consumen menos hidrógeno en la fase de hidroconversión. La retirada anterior de contaminantes inorgánicos tales como: **Na**, **K**, **Ca** y **P**, que contaminan el catalizador de **HDT**, también se recomienda.

45 En el proceso, se introduce una alimentación en el reactor de hidroconversión - **HDT**, preferentemente diluida con un flujo de reciclado de hidrocarburos formado en la hidroconversión, para reducir la velocidad de aumento de la temperatura en el lecho de catalizador del reactor. La hidroconversión retira los átomos de oxígeno y las insaturaciones de las moléculas de los triglicéridos, obteniendo:

- a) una fracción de gas de combustión y vapor de agua;
- b) una fracción gaseosa constituida principalmente por propano; y
- c) una fracción líquida de hidrocarburos saturados (C9 - C18) y gases disueltos.

50 La fracción líquida se separa y se introduce, vaporizada, en el reactor de craqueo catalítico de lecho fluidizado - **FCC**, en contacto con el catalizador rico en zeolitas de tipo **ZSM**, preferentemente **ZSM-5**, en condiciones de

craqueo petroquímico para maximizar la producción de olefinas ligeras, principalmente etileno y propileno ($C_2=$ y $C_3=$), con un grado de conversión superior al 80% en peso.

El proceso se describe a continuación de acuerdo con el diagrama de flujo en la figura 1, y los resultados se presentan en los ejemplos.

- 5 Una alimentación que contiene triglicéridos se hidrogena en una fase de hidroconversión (1), en contacto con un flujo de gas rico en hidrógeno, en condiciones de temperatura entre 280°C y 370°C, presión parcial de hidrógeno entre 2 MPa y 10 MPa y velocidad espacial **LHSV** entre 0,5 y 2,5 h^{-1} , dependiendo de la estructura de las moléculas de los triglicéridos en la alimentación, en un lecho de catalizador de óxidos metálicos (**Ni** y **Mo**, Co y **Mo**, **Ni** y **W**), sulfurados, soportados sobre alúmina gamma, **MgO** o sílice/alúmina.
- 10 En esta fase, los triglicéridos y/o ácidos grasos se hidrogenen completamente, y el rendimiento de la fracción líquida de hidrocarburos saturados (C9 - C18), libre de oxígeno, es mayor del 80% en peso, como se muestra en la Tabla 1, que presenta los datos típicos para el rendimiento de productos a partir de las reacciones de hidroconversión de un aceite de soja refinado, que contiene principalmente ácidos grasos C17 - C18.

TABLA 1	
Productos	% en peso
CO	1,3
CO ₂	4,6
Metano	0,3
Propano	5,0
H ₂ O	7,7
Fracción líquida	82,4

- 15 La Tabla 2 presenta datos para la composición típica de la fracción líquida de hidrocarburos obtenida en la fase de hidroconversión de un aceite de soja refinado.

TABLA 2	
Productos	% en peso/peso
nC15	4,2
nC16	6,7
nC17	32,8
nC18	48,6

Después de la fase de hidroconversión, el efluente resultante pasa a una fase de separación (2) para obtener las fracciones:

- 20
- una fracción de gas de combustión (**FG**), que contiene hidrocarburos C1 - C2;
 - una fracción gaseosa (C3) constituida principalmente por propano; y
 - una fracción líquida (**B**), constituida principalmente por hidrocarburos saturados con una cadena carbonada lineal (C9 - C18) dependiendo de la estructura de los triglicéridos en la alimentación.

- 25 A continuación, la fracción líquida es enviada directamente a una fase de craqueo catalítico en lecho fluido - **FCC** (3), en condiciones para maximizar la producción de olefinas ligeras, principalmente $C_2=$ y $C_3=$, que presentan un perfil de rendimiento de productos que corresponde a las reacciones que compiten de craqueo catalítico y craqueo térmico, dependiendo de las condiciones del proceso.

Habitualmente, con el objetivo de maximizar la producción de olefinas ligeras, se aplican condiciones de funcionamiento que son extremadamente severas para un **FCC** petroquímico de alimentaciones constituidas por

hidrocarburos a partir del refinado de petróleo.

Para el presente proceso, en el reactor de **FCC**, la fracción líquida de hidrocarburos parafínicos se vaporiza y entra en contacto con un catalizador con un alto contenido de zeolitas, preferentemente entre el 30 y el 70% en peso, a temperaturas por encima de 700°C, admitiendo, en la parte inferior del reactor, una cantidad de vapor de entre el 5 y el 50% en peso con respecto a la alimentación que entra en el reactor. El tiempo de residencia varía entre 1 y 10 segundos dentro del reactor y la temperatura en la salida del reactor **TRX** puede variar de 450°C a 620°C. Los reactores de fase densa también pueden usarse, con tiempos de residencia entre 10 y 60 segundos.

En la salida del reactor, los productos de las reacciones de craqueo se separan del catalizador, que a continuación se regenera para restaurar la actividad catalítica y se recicla al reactor.

10 Para aumentar el rendimiento de olefinas ligeras, en el reactor de **FCC** el LCO producido puede reciclarse al proceso.

Una zeolita **ZSM-5** con un tamaño de poro promedio entre 5 Å y 7 Å de diámetro se usa preferentemente, en proporciones entre el 1% y el 55% en peso con respecto al catalizador, y también es posible usar otras zeolitas con alta proporción de sílice-alúmina, tales como **ZSM-8**, **ZSM-11**, **ZSM-12** o **ZSM-35**, en las mismas proporciones.

15 Estas zeolitas se combinan habitualmente con un aglutinante inerte, constituyendo menos del 20% en peso de la composición final del catalizador, estando recomendado usar un catalizador con un diámetro de partícula de entre 20 y 200 µm.

20 Otros metales pueden incorporarse en la estructura de la zeolita para mejorar sus propiedades, aumentando o estabilizando su actividad. Por ejemplo, puede incorporarse fósforo elemental en zeolita **ZSM-5**, por separado, o en el catalizador con la zeolita, por medio de una solución que contiene el elemento, secándose y calcinándose a continuación las partículas de catalizador.

Un catalizador especial puede incorporarse en el catalizador con el fin específico de convertir olefinas más grandes, con puntos de ebullición típicos de una gasolina (C₅+), en olefinas más pequeñas, desplazando la selectividad del **FCC** hacia el aumento del rendimiento de olefinas ligeras mientras se reduce el rendimiento de gasolina (C₅+).

25 Los resultados de los aumentos de selectividad y conversión del proceso, que combina una fase de hidroconversión con una fase de craqueo catalítico, pueden confirmarse mediante los siguientes ejemplos, que no limitan, sin embargo, el alcance de la invención. Existen claros aumentos de la selectividad por olefinas ligeras, principalmente C₂= y C₃=, para el proceso en comparación con el **FCC** de una alimentación de aceite de soja refinado o con **FCC** de otra alimentación de gasóleo del refinado de petróleo. También puede verse que el grado de conversión es superior al 80% en peso.

30 Además de olefinas ligeras, el proceso genera gasolina sin azufre, propano y butano, que pueden someterse a continuación a una fase de pirólisis para producir más etileno.

35 Por lo tanto, el proceso de la presente invención, que combina hidroconversión y craqueo catalítico, proporciona maximización de la producción de olefinas ligeras, principalmente etileno y propileno, a partir de una alimentación que contiene triglicéridos y/o ácidos grasos obtenidos de biomasa vegetal y/o animal.

EJEMPLOS

Se realizaron dos series de ensayos en una unidad de planta piloto, en particular con una alimentación de aceite de soja refinado, de acuerdo con las fases del proceso para la producción de olefinas ligeras, para demostrar las características del proceso, incluyendo las etapas de:

40 a) hidroconversión de una alimentación constituida por aceite de soja refinado introducido en el reactor de HDT, en fase líquida, diluido con el 80% en peso de un flujo de reciclado de hidrocarburos saturados, en contacto con un flujo de hidrógeno en un lecho de catalizador sulfurado de **NiMo** soportado sobre alúmina gamma, en condiciones de 3,5 MPa de presión, 320°C de **WABT** (temperatura media ponderada) y **LHSV** de 1,5 h⁻¹;

45 b) separación de los productos de las reacciones de hidroconversión en 3 fracciones, obteniendo una fracción líquida de hidrocarburos saturados, principalmente C₁₇ - C₁₈, constituyendo parte de esta fracción el flujo de reciclado para el reactor de HDT; y

50 c) craqueo catalítico de la fracción líquida vaporizada e introducida en el reactor de **FCC**, en un lecho de catalizador que contiene del 1 al 55% en peso de **ZSM-5** para maximizar el rendimiento de olefinas ligeras, principalmente etileno y propileno (C₂= y C₃=), mientras se reduce el rendimiento de gasolina (C₅+).

Los resultados para los rendimientos de productos formados en la fase de hidroconversión se presentan en la Tabla 3, que muestra una mayor concentración de (C₁₇ - C₁₈) en la fracción líquida que se va a enviar a la fase de

craqueo catalítico del proceso.

Productos	% en peso
CO	1,3
CO ₂	4,5
C1	0,3
C3	4,9
H ₂ O	7,6
C15	3,6
C16	6,0
C17	28,0
C18	43,7

5 La siguiente Tabla 4 presenta un resumen de los resultados de ensayos A - E con rendimientos de productos obtenidos para cada serie de condiciones de temperatura (TRX) en la parte superior del reactor, entre 520°C y 620°C, en la fase de **FCC** petroquímico, con la fracción líquida de hidrocarburos saturados (C15 - C18) formada en la fase de hidroconversión.

TRX, °C	520	550	580	600	620
Rendimiento, % en peso	A	B	C	D	E
Gas de combustión	1,5	2,2	3,1	4,0	5,2
C ₂ =	6,6	9,5	11,9	14,5	16,5
C ₃	6,0	6,7	6,8	7,7	7,6
C ₃ =	22,3	25,7	27,6	27,7	28,5
C ₄	6,4	6,6	6,3	6,2	5,5
C ₄ =	18,3	17,1	16,7	14,6	12,8
C ₅ - 221°C	29,3	26,7	23,1	22,0	19,9
LCO, 221 - 343°C	8,2	4,2	2,8	1,8	1,6
DO, + 393°C	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1
Coque	1,0	1,1	1,4	1,3	2,1
Conversión	90,5	94,6	95,7	96,9	96,2

10 Como se muestra en la Tabla 4, existen aumentos de la conversión en el proceso, y una mayor selectividad para la producción de (C₂= y C₃=) con un aumento de la temperatura en la fase de **FCC**, mientras se reduce la producción de gasolina (C₅+) y de C₄, minimizando también la producción de productos no deseables tales como aceite de ciclo ligero (LCO), aceite decantado (**DO**) y coque. A la inversa, también se observó un aumento del craqueo catalítico a medida que la temperatura aumenta, demostrado mediante el aumento del rendimiento de gas de combustión y coque, que siguen siendo rendimientos extremadamente bajos en comparación con aquellos del proceso de **FCC** de un gasóleo hidrorrefinado o de un aceite de soja refinado, según se confirma a continuación, mediante los datos en
15 las Tablas 6 y 7.

5 En la fracción de gasolina (C₅+), a medida que la temperatura de reacción aumenta, se observa un aumento de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno), con la producción de xilenos que muestran un rendimiento máximo a 560°C, según se demuestra mediante los datos sobre el rendimiento global presentado en la Tabla 5. Además de ofrecer un alto valor económico para la industria petroquímica, estos hidrocarburos aromáticos también contribuyen a la mejora del número de octanos en una formulación de gasolina (C₅+).

TRX, °C	520	550	580	600	620
Rendimiento, % en peso	A	B	C	D	E
Benceno	0,21	0,32	0,52	0,73	1,02
Tolueno	0,94	1,30	1,95	2,38	3,23
Xilenos	1,22	1,51	1,95	0,56	0,72

10 A continuación, para demostrar los aumentos del proceso más claramente, la Tabla 6 muestra los rendimientos comparativos, en peso, entre el procesamiento de un flujo de referencia de diesel hidrorrefinado y el procesamiento de un flujo de aceite de soja refinado directamente en el proceso de FCC. La Tabla también muestra el rendimiento en el procesamiento de aceite de soja refinado en los procesos combinados de Hidroconversión/FCC. Los ensayos en la unidad de la planta piloto de FCC se realizaron a una temperatura de 600°C con tres alimentaciones diferentes, concretamente:

D1 = gasóleo hidrorrefinado - HDT.

15 **D2** = aceite de soja refinado sin someterse a la fase de hidroconversión - HDT.

D3 = fracción líquida después de la separación de los productos formados en la fase de hidroconversión - HDT de la alimentación de aceite de soja refinado.

Rendimiento, % en peso	D1	D2	D3	Δ(D3-D2)
Gas combustible	6,5	5,8	4,6	-1,2
C ₂ =	9,7	11,5	11,9	0,32
C ₃	2,6	2,0	11,3	9,3
C ₃ =	17,1	18,2	22,6	4,4
C ₄	2,2	7,8	5,1	-2,7
C ₉ =	7,7	1,5	11,9	10,4
C ₅ - 221°C	30,1	27,4	18,0	-9,4
LCO, 221 - 343°C	14,8	5,8	1,5	-4,3
DO, 221 - 343°C	5,3	1,7	0	-1,7
Coque	4,1	5,3	1,1	-4,2
Conversión	75,8	87,2	97,4	10,2
Productos oxigenados (H ₂ O + CO + CO ₂)	0	12,9	13,6	0,7
Conversión (*)	75,8	79,3	83,8	9,5

De acuerdo con la Tabla 6, existe un aumento significativo del rendimiento de olefinas en el proceso que combina hidroconversión y craqueo catalítico (**D3**), en comparación con el craqueo catalítico de aceite de soja refinado (**D2**) y con la hidroconversión de gasóleo procedente de petróleo hidrorrefinado (**D1**), usado como referencia. Ventajosamente, el grado de conversión se vuelve más evidente cuando la conversión (*) en el craqueo catalítico de aceite de soja se calcula mediante la sustracción de la conversión de los productos oxigenados. Puede verse que el valor es similar cuando **D1** y **D2** se procesan, sin embargo el valor es bastante más alto para el proceso D3 de la invención, que combina hidroconversión y craqueo catalítico en lecho fluido.

Para una confirmación adicional de los aumentos con la mayor severidad del proceso, la Tabla 7 a continuación presenta los resultados con los datos comparativos de la fase de **FCC**, a una temperatura de 620°C, con las tres alimentaciones diferentes, **D1**, **D2** y **D3**, que muestran los aumentos aún más significativos de etileno (C₂₌) y propileno (C₃₌) con un aumento de 20°C en la temperatura, en comparación con los datos en la Tabla 6. Ventajosamente, existe una conversión aún mayor (*) con una reducción significativa del rendimiento de coque, DO, LCO y gas de combustión. Este resultado confirma que el proceso minimiza la formación de productos no deseables, para esta severidad del proceso, maximizando la producción de olefinas ligeras (C₂₌ y C₃₌).

TABLA 7				
Rendimiento, % en peso	D1	D2	D3	Δ(D3-D2)
Gas combustible	10,3	7,8	5,8	-2,0
C ₂₌	11,3	12,1	13,5	1,4
C ₃	3,3	1,9	11,2	9,3
C ₃₌	15,7	16,7	23,3	6,6
C ₄	6,3	6,5	4,5	-2,0
C ₄₌	1,9	1,2	10,5	9,3
C ₅ - 221°C	28,6	27,1	16,3	-10,9
LCO, 221 - 343°C	11,5	5,5	1,3	-4,2
DO, 343°C	4,9	1,9	0,1	-1,8
Coque	6,2	6,2	1,7	-45
Conversión	77,4	86,4	96,9	10,5
Productos oxigenados (H ₂ O + CO + CO ₂)	0	13,1	13,6	0,5
Conversión (*)	77,4	73,3	83,4	10,1

Por lo tanto el proceso descrito, con ejemplos, combina hidroconversión y craqueo catalítico de una alimentación que contiene triglicéridos a partir de biomasa vegetal y/o animal y proporciona altos rendimientos de olefinas ligeras, principalmente etileno (C₂₌) y propileno (C₃₌), que tienen una considerable importancia económica para la industria petroquímica, con un grado de conversión superior al 80%.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de olefinas a partir de una alimentación que comprende triglicéridos mediante la conversión de dichos triglicéridos en etileno y/o propileno, que comprende:
- 5 a) hidroconversión de una alimentación que contiene triglicéridos con ácidos grasos de cadena carbonada C9 - C18 obtenible de biomasa vegetal y/o animal, en contacto con un flujo de gas que comprende al menos el 50% en peso de hidrógeno, sobre un catalizador de óxidos metálicos para producir: una fracción de gas de combustión y vapor de agua; una fracción gaseosa que comprende al menos el 50% en peso de propano, y una fracción líquida que comprende hidrocarburos saturados y gases disueltos;
- 10 b) separación de la fracción líquida de hidrocarburos saturados, que comprende al menos el 50% en peso de hidrocarburos C9 - C18 lineales saturados; y
- 15 c) craqueo catalítico en lecho fluido de la fracción líquida separada, con un lecho de catalizador que comprende entre el 30 y el 70% en peso de zeolitas, en condiciones petroquímicas, donde la temperatura en una salida del reactor está entre 450°C y 620°C, el tiempo de residencia en el interior del reactor está entre 1 y 10 segundos y se inyecta vapor en una cantidad entre el 5 y el 50% en peso con respecto a la alimentación que entra en el reactor.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la alimentación contiene triglicéridos con concentraciones de ácidos grasos por encima del 65% en peso.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la alimentación se selecciona entre uno o más de aceite de soja (*Glycine max*), aceite de ricino (*Ricinus communis*), aceite de semilla de algodón (*Gossypium hirsutum* o *G. barbadenseis*), aceite de palma brasileña (*Elaies guinensis*), aceite de pino (aceite de pulpa de madera), aceite de girasol (*Helianthus annuus*), aceite de nuez de Barbados o nuez purgante (*Jatropha curcas*), aceite de alga marina, sebo y otros aceites de origen animal o vegetal.
- 20 4. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** la alimentación comprende un único aceite o una mezcla de dos o más aceites, en proporciones cualesquiera.
- 25 5. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** los triglicéridos están sustancialmente completamente hidrogenados en la fase de hidroconversión, en condiciones de temperatura entre 280°C y 370°C, presión parcial de hidrógeno entre 1 MPa y 10 MPa y velocidad espacial LHSV entre 0,5 y 2,5 h⁻¹, definidas de acuerdo con la estructura molecular de los triglicéridos en la alimentación, sobre un lecho de catalizador que comprende óxidos metálicos sulfurados soportados sobre alúmina gamma, MgO o sílice/alúmina.
- 30 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** los óxidos metálicos se seleccionan entre uno o más de los pares Ni y Mo; Co y Mo; y Ni y W.
7. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la fracción líquida comprende hidrocarburos saturados en una cantidad superior al 80%.
- 35 8. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** el catalizador comprende zeolita que tiene una proporción de sílice-alúmina igual a 10 o más, comprendiendo preferentemente la zeolita una o más de ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 y ZSM-12, siendo la zeolita preferentemente selectiva para olefinas ligeras.
- 40 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** se incorpora fósforo elemental en el catalizador mediante tratamiento de las zeolitas, y/o **caracterizado porque** el catalizador contiene zeolita que es selectiva para olefinas ligeras en proporciones entre el 1 y el 55% en peso con respecto a las zeolitas totales en el catalizador.

Fig. 1

