

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 923**

51 Int. Cl.:  
**C10G 50/00** (2006.01) **B01J 38/02** (2006.01)  
**C07C 1/20** (2006.01) **C07C 5/02** (2006.01)  
**C07C 2/04** (2006.01)  
**C10L 1/08** (2006.01)  
**B01J 35/10** (2006.01)  
**B01J 21/04** (2006.01)  
**B01J 21/08** (2006.01)  
**B01J 21/12** (2006.01)  
**B01J 23/44** (2006.01)  
**B01J 23/755** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07290583 .9**
- 96 Fecha de presentación: **07.05.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1862528**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACIÓN DEL ETANOL EN UNA BASE PARA CARBURANTE DIESEL.**

30 Prioridad:  
**30.05.2006 FR 0604928**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.02.2012**

73 Titular/es:  
**IFP ENERGIES NOUVELLES  
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU  
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR**

72 Inventor/es:  
**Coupard, Vincent;  
Maury, Sylvie;  
Capuano, Frédéric y  
Bengrine, Mohamed**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 373 923 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

Procedimiento para la transformación del etanol en una base para carburante diesel

5 **Campo de la invención**

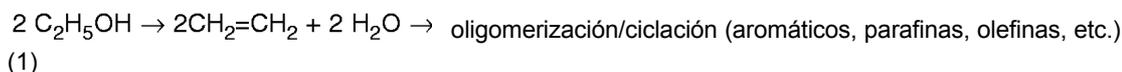
La presente invención se refiere a la transformación del etanol en una base para carburante diesel.

Se refiere, de manera más particular, a un procedimiento catalítico para la transformación del etanol, puro o con agua, en una base para carburante diesel.

10 **Antecedentes de la invención**

15 La demanda para la utilización de la biomasa en sustitución parcial de los recursos petrolíferos para la síntesis de carburantes es cada vez mayor. También la utilización de bioetanol para la síntesis de bases para carburantes es objeto de un interés cada vez más marcado. Algunos autores han aludido a la producción de hidrocarburos líquidos sobre sólidos ácidos durante reacciones de conversión del etanol (H. Van Bekkum y otros, Applied Catalysis, 3 (1982)). Sin embargo, estos no han mostrado interés por la optimización del rendimiento en gasóleo.

20 La reacción sobre la que se basa el procedimiento para la transformación del etanol en una base para carburante diesel es la deshidratación-oligomerización en una etapa del etanol de acuerdo con la ecuación (1) siguiente:



25 Se sabe que la deshidratación del etanol se realiza con bastante facilidad sobre sólidos ácidos de baja acidez a unas temperaturas superiores a 300 °C y a presión atmosférica. Los productos de la reacción son principalmente, por lo tanto, el agua y el etileno, el etileno obteniéndose con una selectividad superior al 96 %. Los catalizadores que se utilizan más habitualmente son las sílice-alúminas, las zeolitas no tratadas (ZSM-5) o modificadas mediante "vaporización" o derivadas del amianto. También se ha hablado en la técnica anterior de la utilización de una ZSM-5 tratada con ácido trifílico (R. Le Van Mao y otros, The Bioethanol-to-Ethylene (B.E.T.E.) Process, Applied Catalysis, 48 (1989)), o también de un silicato de niobio microporoso AM-11 (P. Brandao y otros, Dehydration of Alcohols by Microporous Niobium Silicate AM-11, Catalysis Letters, 80, 3-4 (2002)). Un estudio relativamente antiguo menciona la producción de aromáticos hasta un 50 % a partir de etanol sobre ZSM-5 a unas temperaturas superiores a 260 °C. Para temperaturas inferiores, solo se menciona la formación de etileno. La presencia de agua en la carga de etanol parece favorecer la formación de aromáticos, en oposición a las conclusiones de A. T. Aguayo y otros (J. Chem. Technol. and Biotechnol., 77 (2002)). La presencia de agua también tendría como efecto la limitación de la desactivación del catalizador. Por el contrario, para temperaturas superiores a 450 °C, se corre el riesgo de desaluminar el catalizador.

40 La oligomerización del etileno, por su parte, necesita trabajar a alta presión, en general entre 2 y 4 MPa, pero a unas temperaturas más bajas, en general entre 20 y 200 °C. Los catalizadores que se utilizan son, por lo tanto, a menudo metales de transición depositados sobre soportes de tipo sílice-alúmina, zeolitas (ZSM-5) o sólidos mesoporosos (MCM-41) tal y como lo describe V. Hulea y otros, J. Catal., 225 (2004).

45 Son pocos los autores que se han referido a la deshidratación-oligomerización del etanol en una única etapa. Los pocos estudios mencionados (S. Sivasanker y otros, J. Assam Science Society, 36 (3), (1994) o D. R. Whitcraft y otros, Ind. Eng. Chem. Process Dev., 22, (1983) han mostrado de este modo la producción de una fracción de gasolina mediante la reacción del etanol a presión y temperatura elevadas sobre ZSM-5. Sin embargo, los rendimientos obtenidos son bastante bajos y la fracción pesada ( $T_{\text{ebullición}} = 220 \text{ °C}$ ) representa un porcentaje poco elevado (3 %); se menciona la formación de aromáticos: esta es función de la presión y de la relación Si/Al de la zeolita. A.T. Aguayo y otros, anteriormente citado, ha llevado a cabo varios estudios cinéticos avanzados relativos a la conversión del etanol acuoso sobre zeolitas H-ZSM-5 en hidrocarburos. No obstante, las reacciones tienen lugar a presión atmosférica y a temperatura elevada; los productos obtenidos no se detallan, pero son de baja masa molecular (C5+).

50 La reacción de transformación del etanol para producir hidrocarburos (deshidratación-oligomerización en una etapa) se ha estudiado principalmente sobre la zeolita ZSM-5 (M. M. Chang y otros, "The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalyst", J. Catal., 47, págs. 249-259). Aunque el objetivo principal es producir efluentes de tipo gasolina, sin embargo ningún autor se ha dedicado a optimizar el rendimiento en hidrocarburos líquidos con un punto de ebullición superior a 150 °C.

60 K. G. Bhattacharyya y otros ("Production of Hydrocarbons from Aqueous Ethanol over HZM-5 under High Pressure"), Journal of Assam Science Society, 36 (3), págs. 177-188 (1994) son los únicos que han mostrado interés por los resultados en términos de producción de fracción diesel. Sin embargo, no han intentado optimizar las condiciones

65

operativas, ni el catalizador. Las pruebas se han realizado a 3 MPa y 400 °C sobre una H-ZSM-5 con una relación de Si/Al 103, esto es con una acidez relativamente baja. La fracción del corte diesel (270-370 °C) obtenida es, por lo tanto, solo de un 0,6 %. Las condiciones operativas varían mucho de un estudio a otro, pero, de manera general, la presión favorece la formación de productos líquidos (C<sub>5</sub>+), unas temperaturas superiores a 350 °C favorecen la oligomerización del etileno, producto primario de la reacción del etanol a partir de 300 °C. Por encima de 350 °C, la formación de aromáticos se vuelve importante en particular sobre H-ZSM-5. Este catalizador es, con diferencia, el más estable de todas las zeolitas estudiadas (mordenita, Y o beta).

La adición de metales mediante intercambio iónico la han estudiado J. F. Schulz y otros ("Conversion of Ethanol over Metal-exchanged Zeolites", Chem. Eng. Technol., 16 (1993), págs. 332-337), que han demostrado la influencia del níquel en la formación de aromáticos. Según estos, la adición de este metal permite estabilizar las moléculas de aluminio de las zeolitas, evitando de este modo la pérdida de cristalinidad. Una baja relación Si/Al del catalizador favorece la formación de aromáticos. Para B. Valle y otros ("Effect of Nickel Incorporation on the Acidity and Stability of HZSM-5 Zeolite in the MTO Process", Catalysis Today 106 (2005), págs. 118-122) en el caso del procedimiento "Methanol to Olefines", que requiere una temperatura elevada y que se produce lugar en presencia de una gran cantidad de agua, la adición de níquel mediante impregnación permite estabilizar la zeolita H-ZSM-5. La presencia de níquel hace que se reduzca la acidez del catalizador (fuerza y número). Sin embargo, un contenido en níquel de un 1 % permite que el catalizador se vuelva regenerable sin pérdida de actividad, al contrario que el sólido precursor que se desactiva. Machado y otros ("Obtaining Hydrocarbons from Ethanol over Iron-modified ZSM-5-Zeolites", Fuel 84, págs. 2.064-2.070) ha modificado una ZSM-5 con una relación Si/Al = 20 (previamente intercambiada para obtener la forma protónica) mediante impregnación con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O o mediante intercambio iónico con FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O.

La zeolita ZSM-5 se considera microporosa ya que la mayoría de sus poros tienen un tamaño inferior a 20 Å.

Por otra parte, algunos autores han comparado los mecanismos de deshidratación y de oligomerización del etanol con los del metanol. Derouane y otros (J. Catal., 53, págs. 40-55 (1978)) demostraron, en particular, que el comportamiento de estos dos alcoholes en la reacción de transformación sobre sólidos ácidos era diferente. De este modo, en unas condiciones idénticas, a 250 °C, el etanol se convierte en más de un 98 % en etileno mientras que el producto principal detectado a partir del metanol (en un 74 %) es el dimetiléter. Espinoza y otros (App. Catal., 6, págs. 11-26 (1983)), por su parte, confirman la formación de etileno en un 93 % a partir de etanol a 380 °C y de C<sub>5</sub>+ a un 49 % a partir de metanol.

El mecanismo es, de forma clara, diferente para los dos alcoholes: en efecto, el metanol debe, en primer lugar, reaccionar sobre sí mismo para formar dimetiléter, eliminando una primera molécula de agua, y a continuación la eliminación de una segunda molécula de agua permite obtener el etileno que puede a continuación crecer a través de la formación de un éter más largo (mediante adición de un grupo metoxi sobre una carbocatión en C<sub>2</sub> que lleva de este modo a la formación de propileno), o bien mediante reacción con otra molécula de etileno.

Por encima de 300 °C, la transformación del etanol, por su parte, pasa mayoritariamente por la formación de etileno (producido directamente mediante deshidratación intramolecular del alcohol o a través del dietiléter), el alargamiento de la cadena se hace entonces a través de los intermediarios carbocatiónicos (formación de cadenas pares).

En conclusión, el estado de la técnica en lo referente a las solicitudes de patente sobre un procedimiento que permita la conversión del etanol en una base para carburante diesel mediante un tratamiento de deshidratación-oligomerización en una etapa, no tiene ningún antecedente pertinente. La literatura científica se ha interesado fundamentalmente en la transformación del etanol en una base aromática, la fracción diesel obtenida no superando el 1 % en masa.

## Objeto de la invención

Un objetivo del procedimiento de la invención es transformar unas cargas de etanol, eventualmente producidas por tratamiento biológico, mayoritariamente en bases de hidrocarburos que se puedan mezclar en el "pool diesel" en una única etapa reactiva, sin problemas de estabilidad, ni necesidad de añadir compatibilizantes para realizar unas mezclas homogéneas.

Otro objetivo de la invención es conservar todos los productos de la reacción en las diferentes etapas de la reacción, sin proceder a un cambio de las condiciones operativas para separar la fase acuosa. El agua que se forma durante la etapa de deshidratación debe poder mantenerse en forma de gas dentro del (o de los) reactor(es) utilizado(s), sin condensarse en forma líquida entre las etapas de deshidratación y de oligomerización. De este modo, aunque se utilicen varios reactores, una de las ventajas de la invención es que no precisa ninguna decantación del agua entre los diferentes reactores, y realiza de este modo la transformación más completa posible del etanol en una base para gasóleo, conservando el agua que se forma por la reacción en forma gaseosa.

Se ha descubierto de manera inesperada que, al contrario de lo que el estado de la técnica hacía suponer, los catalizadores que permiten la transformación del etanol en una base para carburante diesel son los catalizadores

con una acidez moderada.

**Breve descripción de la invención**

5 El procedimiento de la invención se puede definir como un procedimiento de transformación del etanol en una base para carburante diesel que comprende:

- una única etapa reactiva (a) para poner en contacto al etanol con un catalizador ácido, amorfo o estructurado, mayoritariamente mesoporoso, es decir, que comprende al menos un 60 % de poros con un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm, seleccionado dentro del grupo formado por las alúminas delta, gamma y eta, y las sílices-alúminas, que llega a una temperatura de entre 300 y 500 °C, a una presión de entre 2 y 10 MPa, y a una velocidad ponderal por hora de entre 0,2 y 4 h<sup>-1</sup>, y que produce una fase gaseosa, una fase líquida orgánica y una fase líquida acuosa; y
- una etapa de separación (b) de dicha fase gaseosa, dicha fase líquida orgánica y dicha fase líquida acuosa.

15 De acuerdo con la invención, se han podido descubrir, de manera inesperada, diferentes catalizadores con una acidez variable, amorfos o estructurados, mayoritariamente mesoporosos, que permiten realizar la transformación del etanol en una base para carburante diesel en una única etapa reactiva.

20 Se entiende por mesoporosidad un rango de tamaño de poros que va desde 2 a 50 nm. La medición de esta porosidad se realiza mediante el volumen de intrusión de mercurio o nitrógeno. Un compuesto mayoritariamente mesoporoso de acuerdo con la invención comprende al menos un 60 % de mesoporos y, de preferencia, al menos un 70 % de mesoporos.

**25 Breve descripción de las figuras**

La figura 1 representa de manera esquemática el procedimiento de deshidratación-oligomerización de la presente invención en su versión directa, sin reciclado.

30 La figura 2 representa de manera esquemática una variante del procedimiento de la invención, que incluye una etapa de reciclado de, al menos, una parte de la fase gaseosa separada tras la reacción de deshidratación-oligomerización.

35 La figura 3 representa de manera esquemática una variante del procedimiento de la invención, que incluye la hidrogenación de al menos una parte de la fase líquida orgánica separada tras la reacción de deshidratación-oligomerización.

40 La figura 4 representa una curva de destilación simulada de los contenidos orgánicos que corresponden a los balances que se realizan en el ejemplo 2 de acuerdo con la invención.

**Descripción detallada de la invención**

45 El procedimiento de la invención va dirigido a unas cargas de etanol diversas, eventualmente producidas mediante tratamiento biológico, que contienen unas cantidades variables de agua. A título indicativo, la tabla 1 siguiente ofrece las composiciones clásicas de los lotes de etanol que se pueden utilizar como cargas para el procedimiento de la invención.

Tabla 1

Carga tipo		EtOH al final	EtOH bruto
<i>Análisis</i>			
Azufre total	mg/l	0,2	0,2
Nitrógeno total	mg/l	1	5,4
Na	mg/l	0,86	0,8
Ca	mg/l	0,41	1,09
Mn	mg/l	0,02	0,02
Fe	mg/l	0,15	0,03
Cu	mg/l	0,05	0,08
Zn	mg/l	0,03	0,03
<i>Análisis</i>			
Graduación alcohólica	% vol. (a 20 °C)	96,3	92,9
	g/hl		
Acidez total	(ácido acético)	0,8	0,4
Extracto seco	g/hl	2	3,9
Acidez fija	g/hl (H2SO4)		0,1
Ésteres	g/hl	0,1	12,3
	g/hl		
Suma de acetaldehído/acetal (acetaldehído)		0,1	10,8
Metanol	g/hl	4,25	9,4
Butanol-2	g/hl	0,05	1,0
Propanol-1	g/hl	0,05	58,1
Metil-2 Propanol-1	g/hl	0,1	30,4
Propeno-2 ol-1	g/hl	n. d.	1,0
Butanol-1	g/hl	0,05	1,0
Metil-2 butanol-1	g/hl	n. d.	27,3
Metil-3 butanol-1	g/hl	n. d.	58,2
Metilos-butanol-1	g/hl	0,05	85,5
Alcoholes superiores totales	g/hl	0,1	174,6
Bases nitrogenadas volátiles *	mg/kg	0,2	1,2
Aspecto		claro incoloro	claro incoloro

\* Los resultados que se dan en mg/kg se expresan en relación con el producto anhidro.

5 En la etapa reactiva (a) de deshidratación-oligomerización del procedimiento de la invención, el catalizador se selecciona en general entre las alúminas delta, gamma y eta, meso- y macroporosas, con una mayoría de mesoporos, así como entre las sílice-alúminas.

10 Se pueden utilizar de manera más particular las alúminas gamma o delta, realizadas mediante granulación o extrusión que responden a los criterios de superficie externa comprendida entre 130 y 350 m<sup>2</sup>/g y con un volumen poroso, medido por intrusión en mercurio, situado entre 0,3 y 1,2 cm<sup>3</sup>/g. Se prefiere la alúmina, por ejemplo alúmina gamma, conformada mediante el procedimiento "Oil Drop". Se citará el catalizador IS463, comercializado por la empresa Axens (antes Procatalyse), como un buen catalizador para esta transformación. Se trata de un catalizador de tipo alúmina gamma, que presenta una superficie externa de alrededor de 200 m<sup>2</sup>/g y con un volumen poroso de 0,59 cm<sup>3</sup>/g. Un procedimiento posible de conformación de estas bolas se describe en las patentes GB-B-2134536, EP-B-015801 y EP-B-097539.

15

Estos sólidos se pueden tratar a continuación con sílice para convertirse en sílices-alúminas amorfas, ya que este procedimiento lo usa habitualmente el experto en la materia para aumentar la estabilidad hidrotermal de los catalizadores. La patente US-A-5545793 describe el modo de preparación de un sólido de este tipo.

- 5 Por último, las sílice-alúminas amorfas que tienen un porcentaje de sílice de entre un 10 y un 90 % en masa y que presentan una superficie externa del orden de entre 200 y 480 m<sup>2</sup>/g (medición SBET) presentan una buena resistencia a la presión parcial de agua generada por la reacción de deshidratación inicial. Se citará, por ejemplo, la sílice-alúmina Siralox 30 comercializada por la empresa Condea como un sólido que se puede utilizar en la aplicación considerada. La porosidad, medida por intrusión de mercurio, de un sólido de este tipo comprende entre  
10 0,5 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g. También en el caso de las sílices-alúminas, se utilizarán aquellas cuya distribución de tamaño de poros muestre la presencia de mesoporos y de macroporos, con una mayoría de mesoporos.

- En la etapa (a) del procedimiento de la invención, el catalizador se pone por lo general en contacto con el etanol fresco en las condiciones de reacción, en general a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, y a una  
15 presión total absoluta comprendida entre 2 y 10 MPa, la velocidad ponderal por hora de introducción pph de la carga de etanol sobre el catalizador siendo en general de 0,2 a 4 h<sup>-1</sup> (velocidad ponderal por hora, es decir, peso de la carga por peso del catalizador y por hora).

- A continuación se describe el procedimiento de acuerdo con la invención, en su primera variante, en referencia a la  
20 figura 1.

- La carga (1) contiene etanol y agua, con una proporción de etanol de al menos un 40 % en masa. Se prefiere una carga que contenga al menos un 90 % en masa de etanol. Esta carga se lleva a las condiciones reactivas por un conjunto de bombas, de intercambiadores de calor y de hornos hasta el reactor A (no representados en la figura 1).  
25

- Como reactor A, se selecciona de manera ventajosa un reactor con lecho radial, con el fin de minimizar la pérdida de carga a través del lecho catalítico. Se pueden utilizar uno o varios reactores. Se puede utilizar un reactor con uno o varios lechos fijos o un reactor con uno o varios lechos móviles, conectados a un sistema de regeneración continua. Se utilizarán de preferencia dos reactores con lecho fijo radial con un juego de compuertas que permite la  
30 permutación entre una fase de prueba y una fase de regeneración.

Hay que señalar que la reacción siendo globalmente exotérmica, un sistema de intercambio de calor conocido por el experto en la materia permite minimizar el consumo de energía en funcionamiento normal.

- 35 La regeneración del catalizar se realiza en general bajo un flujo de aire. Se puede utilizar una recirculación del aire de combustión con o sin agua con el fin de diluir el oxígeno y controlar la exotermia de regeneración. En este caso se ajustará el contenido en oxígeno a la entrada del reactor mediante un suplemento de aire. La regeneración tiene lugar a presión, entre la presión atmosférica (0 MPa relativo) y la presión de reacción. La temperatura de regeneración se selecciona entre 400 y 600 °C; esta puede variar durante la regeneración. Se detecta el final de la  
40 regeneración cuando ya no se produce consumo de oxígeno.

- A la salida del reactor A, el efluente de reacción (2) se mantiene a su presión de reacción, con excepción de las pérdidas de carga en los equipos que atraviesa. El efluente se enfría por debajo del punto de rocío del agua. Se produce de este modo, de manera simultánea, una condensación de un líquido orgánico. Se lo introduce en un  
45 dispositivo B que permite la separación trifásica de una fase gaseosa (3) formada en particular por etileno, por un líquido orgánico (4) (gasolina y gasóleo) y por un líquido acuoso (5) (agua, etanol no reaccionado, hidrocarburos solubilizados). De manera habitual, este separador B puede ser una cámara de separación que contiene unos internos de tipo deflectores o baffles o captadores que permiten reducir el volumen necesario para la decantación líquido orgánico-líquido acuoso, por una parte, y la decantación líquido orgánico-gas orgánico, por otra parte. El  
50 tiempo de permanencia en este interno es de manera ventajosa superior a 1 minuto con el fin de permitir estas separaciones de fases. La temperatura del separador se selecciona en general de tal modo que se recupere al menos un 80 % de la fracción de gasóleo producida en la reacción. Esta puede ser, por ejemplo, de entre 60 y 200 °C, para una presión de alrededor de 3 MPa.

- 55 La fase acuosa (5) a la salida del separador está mayoritariamente formada por agua y por hidrocarburos solubilizados. Antes de su rechazo, por ejemplo para riego agrícola, se tratará esta fase acuosa, el aceite separado recuperándose por ejemplo en los camiones que se han usado para traer el etanol al lugar de transformación.

- El líquido orgánico (4) contiene menos de un 20 % en peso de compuestos aromáticos.  
60

#### **Aplicación con reciclado**

- En cuanto a las definiciones, el experto en la materia está acostumbrado a designar el "pool diesel" como un conjunto de hidrocarburos cuyo punto de ebullición puede variar entre 150 °C y 370 °C. El experto en la materia sabe  
65 que el gasóleo se caracteriza esencialmente, además de por su volatilidad, por su índice de cetano. También es sabido que el índice de cetano se ve favorecido por los hidrocarburos lineales que tienen un bajo grado de

ramificación, se ve perjudicado por los aromáticos y las cadenas muy ramificadas, y por último se ve muy perjudicado por los hidrocarburos que contienen varios núcleos aromáticos, eventualmente adyacentes (como el naftaleno).

5 Una vez recordadas estas definiciones, su incidencia en lo que se refiere a la invención es que se pretende realizar una transformación mediante la oligomerización sucesiva del etileno y/o la adición de un etileno sobre un hidrocarburo presente dentro del reactor. Este modo de oligomerización tiene la ventaja de crear unos productos mayoritariamente lineales, por lo tanto a priori de buen cetano, si se alcanza el intervalo de destilación buscado de 150 a 370 °C. Desgraciadamente, también existen unas reacciones de degradación del producto. Estas reacciones  
10 son esencialmente unas reacciones de transferencia de hidrógeno, que degradan las cadenas olefinicas formadas en ciclos nafténicos, y a continuación aromáticos. También existen las reacciones de isomerización del esqueleto de los hidrocarburos lineales en iso-olefinas y las reacciones de craqueo, que limitan el desarrollo de las cadenas hidrocarbonadas.

15 Es la razón por la que, en una variante del procedimiento de la invención, representada de manera esquemática en la figura 2, se considera aplicar un reciclado de la fase gaseosa separada hacia la entrada del etanol en la reacción de deshidratación-oligomerización, este reciclado teniendo por objeto prácticamente producir el desarrollo de los hidrocarburos olefinicos que todavía no han alcanzado la volatilidad deseada.

20 El catalizador se pone entonces en contacto con el etanol fresco al que se le suma un reciclado de productos no deseados provenientes del procedimiento, el reciclado teniendo como objetivo terminar la conversión, esencialmente en lo que se refiere a la volatilidad de los productos formados. De este modo, la gasolina reciclada del procedimiento se oligomeriza de nuevo dentro del reactor, o se le añade el etileno resultante de la deshidratación del etanol fresco. El punto de ebullición global del producto formado se ve de este modo sensiblemente aumentado. Se pueden  
25 realizar varios reciclados sucesivos de tal modo que esta gasolina se vuelva lo suficientemente pesada como para hacerla compatible en el punto de ebullición con el "pool diesel".

En esta variante, se puede regular la temperatura del separador con el fin de reciclar el máximo de no convertidos en diesel hasta la fracción ligera de la gasolina.

30 La tasa de reciclado se impone mediante la temperatura. Una vez la temperatura fijada, una parte de los productos se revaporiza y la otra se purga.

35 El reciclado se puede realizar tras la simple evaporización de la fracción ligera del producto. Esta evaporación se puede realizar dentro de una cubierta que provoca un tiempo de permanencia de los productos superior a 1 minuto, la fase de vapor separándose de este modo de la fase líquida orgánica y de la fase líquida acuosa.

40 Con la finalidad de no acumular los inertes que se crean en el procedimiento mediante transferencia de hidrógeno sobre el etileno, que forma de este modo etano, se purga una parte de los gases, en general de un 1 a un 30 % en masa, la mayor parte de las veces como máximo un 10 % en masa. Esta purga (3) contiene mayoritariamente etileno, así como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrógeno y trazas de agua. Esta se puede utilizar de manera ventajosa como combustible en los hornos del procedimiento.

45 El resto, en general de un 70 a un 99 % en masa, la mayoría de las veces al menos un 90 % en masa, se recicla a la entrada del reactor (flujo 20). Esta fracción de la fase gaseosa experimenta por lo general una nueva compresión antes de volver a inyectarse en la etapa (a) mezclada con el etanol fresco.

50 También se deshidrogena una parte del etanol en acetaldehído, producto no estable en las condiciones de reacción. Este producto se descompone entonces en CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>.

### Aplicación con hidrogenación

55 En otra variante ventajosa del procedimiento de la invención, en lo que se refiere a los productos líquidos realizados, la fracción líquida orgánica (4), que se obtiene mediante el procedimiento con o sin reciclado, puede llevarse a una hidrogenación de las olefinas restantes, con el fin de obtener una ganancia de cetano. Esta variante está representada de manera esquemática en la figura 3.

60 Todo o parte del efluente líquido (4) entra en contacto, en una zona reactiva C, con un gas rico en hidrógeno sobre un catalizador que contiene, por ejemplo, un metal del grupo VIII, que puede ser paladio o níquel, sobre un soporte de tipo alúmina o sílice, o sílice-alúmina, con el fin de realizar la hidrogenación de las diolefinas y/o la hidroisomerización y/o la hidrogenación de las olefinas.

65 El contenido en metal va en general de un 0,1 a un 10 % en masa en el caso del paladio y de un 1 a un 60% en masa en el caso del níquel. Las condiciones de puesta en marcha de esta hidrogenación en la fase líquida incluyen en general unas WH (velocidad de flujo volumétrico por hora) de entre 1 y 8 h<sup>-1</sup>, una temperatura entre 100 y 250°C a la entrada del reactor y una presión operativa de entre 2 y 5 MPa. Se valida la eficacia de la hidrogenación

mediante una medición de la cantidad de bromo que es de manera ventajosa como mucho de 1 g Br/100 g, en el caso de que se desee saturar el conjunto de los compuestos insaturados presentes en la fracción.

5 El efluente (30) de la zona reactiva C contiene mayoritariamente unos hidrocarburos que, por su intervalo de ebullición, se pueden incorporar al "pool diesel". Este se puede utilizar directamente en el diesel comercial o fraccionado en una fracción de gasolina pesada y/o una fracción de queroseno y/o una fracción de gasóleo antes de la mezcla dentro del "pool diesel".

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. No se deben considerar en modo alguno como limitativos. El ejemplo 1 se da a título comparativo.

La carga de etanol que se trata en estos ejemplos es un etanol industrial con un 93 % de graduación alcohólica.

### 15 Ejemplo 1 (comparación)

Se carga una unidad piloto de lecho cruzado con una mezcla del 50 % en masa de alúmina y del 50 % en masa de zeolita Y, en forma de extruidos (el catalizador se designa como USY y se considera microporoso). Se utilizan 75 g de catalizador.

20 Antes de la prueba propiamente dicha, se ha procedido a la activación del sólido a 550 °C bajo aire durante 2 horas. Esta activación consiste en una calcinación que pretende la combustión de las trazas de aceite, de grasa y el secado del catalizador antes de su utilización.

25 Se inyectan 75 g/h de etanol sobre este catalizador, con una dilución con nitrógeno (nitrógeno de entrada y de salida excluido del cálculo del balance) de 40 NI/h. A la salida del reactor, se procede a la separación de la fase gaseosa, de la fase líquida orgánica y de la fase líquida acuosa. La prueba dura 50 h. No se realiza reciclado. Las condiciones de reacción que se utilizan son las siguientes: una temperatura de 400 °C, el reactor siendo isoterma, y una presión de 3 Mpa.

30 Se realizan diferentes balances durante la prueba. Los balances másicos que se presentan se han corregido del agua presente con la carga (agua retirada de las cargas y los productos). Estos balances se realizan durante unos periodos de entre 8 y 12 h, acabando en el tiempo que se indica en la línea "tiempo bajo carga".

35 **Tabla 2**

<b>Prueba USY (3 MPa)</b>			<b>Balance 1</b>	<b>Balance 2</b>	<b>Balance 3</b>	<b>Balance 4</b>
Tiempo bajo carga (horas)			8	16	24	32
<b>Carga</b>	EtOH	Masa	100	100	100	100
	Agua en el etanol retirada carga - producto					
<b>Fase acuosa</b>						
	<b>Total producto acuoso</b>		<b>43,8</b>	<b>45,4</b>	<b>50,7</b>	<b>46,8</b>
<b>Fase orgánica</b>						
	<b>Total producto orgánico</b>		<b>0</b>	<b>12,8</b>	<b>0</b>	<b>4,3</b>
<b>Fase gaseosa</b>						
	Hidrocarburo gaseoso		56,7	49,9	45,5	46,5
	H <sub>2</sub>		0,3	0,4	0,4	0,4
	CO		0,6	0,8	0,8	0,8
	CO <sub>2</sub>		0,3	0,2	0,1	0,1
	<b>Total fase gaseosa</b>		<b>57,9</b>	<b>51,3</b>	<b>46,8</b>	<b>47,8</b>
<b>Total</b>			<b>101,7</b>	<b>99,5</b>	<b>97,5</b>	<b>98,9</b>

El balance másico del experimento muestra que la fase líquida de hidrocarburo producida es de poca cantidad, incluso aunque la deshidratación del etanol sea completa.

40 La parte de hidrocarburo de la fase gaseosa contiene mayoritariamente etileno y etano, así como unas trazas de hidrocarburos en C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> y unas pequeñas cantidades de CO, de CO<sub>2</sub> y de hidrógeno.

El líquido orgánico formado contiene unos hidrocarburos cuyo punto de ebullición varía entre 20 y 400 °C. La fracción de gasóleo contenida en este producto es del 50 % en masa.

### Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

5 Se carga una unidad piloto de lecho cruzado con un sólido comercial denominado IS463, comercializado por la empresa Axens, anteriormente Procatalyse (también designada por su denominación interna: GOD200). Se utilizan 75 g de catalizador de tipo alúmina gamma con una superficie externa de 200 m<sup>2</sup>/g y un volumen poroso de 0,59 cm<sup>3</sup>/g. Este catalizador es un catalizador ácido, mayoritariamente mesoporoso.

10 Antes de la prueba propiamente dicha, se ha procedido a la activación del sólido a 550 °C bajo aire durante 2 horas. Esta activación consiste en una calcinación que pretende la combustión de las trazas de aceite, de grasa y el secado del catalizador antes de su utilización.

15 Se inyectan 75 g/h de etanol sobre este catalizador, con una dilución con nitrógeno (nitrógeno de entrada y de salida excluido del cálculo del balance) de 40 NI/h. A la salida del reactor, se procede a la separación de la fase gaseosa, de la fase líquida orgánica y de la fase líquida acuosa. No se realiza reciclado. Las condiciones de reacción que se utilizan son: una temperatura de 400 °C, el reactor siendo isoterma, y una presión de 3 MPa.

20 La duración de la prueba, de 96 horas y 30 minutos, ha permitido realizar 12 balances. Los balances sobre los productos acuosos y orgánicos se han realizado en los balances 2, 5, 7, 9 y 12.

En la tabla 3 siguiente se muestra el balance de materia que se ha obtenido en este ejemplo.

25

**Tabla 3**

<b>Prueba GOD200 (400 °C - 3 MPa)</b>	<b>Balance 2</b>	<b>Balance 5</b>	<b>Balance 7</b>	<b>Balance 9</b>	<b>Balance 12</b>
<b>EtOH</b>	100	100	100	100	100
<b>Fase acuosa:</b>					
Agua	33,6	35,0	36,4	35,1	33,8
HC producto acuoso	1,8	2,4	3,6	5,5	10,3
<b>Total producto acuoso</b>	<b>35,4</b>	<b>37,4</b>	<b>40,0</b>	<b>40,6</b>	<b>44,1</b>
<b>Producto orgánico</b>	<b>18,4</b>	<b>17,0</b>	<b>11,8</b>	<b>8,1</b>	<b>5,2</b>
<b>Fase gaseosa</b>					
HC gaseoso	38,6	40,7	46,9	48,9	48,9
H <sub>2</sub>	0,9	0,8	0,6	0,5	0,4
CO	2,0	2,0	1,2	0,9	0,6
CO <sub>2</sub>	0,9	0,9	0,7	0,5	0,3
<b>Total fase gaseosa</b>	<b>42,4</b>	<b>44,4</b>	<b>49,4</b>	<b>50,8</b>	<b>50,2</b>
<b>Total</b>	<b>96,2</b>	<b>98,8</b>	<b>101,2</b>	<b>99,5</b>	<b>99,5</b>

Los análisis de las fases acuosas y orgánicas indican la clase de los compuestos formados.

30 Las cantidades de fase orgánica líquida producida son mucho más grandes que las que se obtienen con un catalizador de tipo USY microporoso.

35 En el producto orgánico, los compuestos olefínicos son mayoritarios (de media alrededor del 50 % en masa) y las olefinas en C<sub>6</sub> representan la mayoría de las olefinas. Se encuentran también algunos C<sub>4</sub> y algunos C<sub>8</sub>. De forma sorprendente, un 40 % de la fracción de hidrocarburo tiene una temperatura de ebullición superior a 150 °C, por lo tanto compatible con el "pool diesel". Esta fracción es constante en el conjunto de la prueba. La fase líquida orgánica contiene, además, alrededor de un 15 % de aromáticos.

40 La parte de hidrocarburo de la fase gaseosa contiene mayoritariamente etileno y etano, así como unas trazas de hidrocarburos en C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> y unas pequeñas cantidades de CO, de CO<sub>2</sub> y de hidrógeno.

Una manera de constatar la calidad de los productos sintetizados por el proceso que se ha descrito en el ejemplo anterior es fijarse en la curva de destilación simulada de estos productos. La destilación simulada es un método habitual para el experto en la materia que se parece a la prueba de destilación ASTM tal y como se ha descrito, por

ejemplo, en el documento Raffinage et génie chimique, P. Wuithier, Édition Technip (1965), Tome I, pág. 7 y como se describe en los artículos de la publicación Oil & Gas Science and Technologie - Rev. IFP, vol. 62 (2007), n.º. 1, págs. 33-42 y Oil & Gas Science and Technologie - Rev. IFP, vol. 54 (1999), n.º. 4, págs. 431-438.

5 La curva de destilación simulada que se muestra en la figura 4 indica la distribución en términos de temperatura de ebullición y de rendimiento en los productos formados. Esta curva muestra que algunos productos en el intervalo de destilación de la gasolina y del gasóleo se realizan mediante este procedimiento. Las diferentes curvas representan las destilaciones simuladas de los productos orgánicos correspondientes a los diferentes balances de la tabla 3. Se constata de este modo, por ejemplo, en el caso de los balances 7 y 9 que un 40 % de la fracción de hidrocarburo  
10 tiene una temperatura de ebullición superior a 150 °C.

**Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)**

15 Se ha realizado una simulación del procedimiento aplicando una etapa de reciclado de la fase gaseosa separada.

De la misma forma que en el ejemplo anterior, el catalizador utilizado es el sólido comercial IS463 (también designado por su denominación interna: GOD200).

20 La carga de etanol, en primer lugar, se inflama a 20 °C, a 3 MPa, y a continuación se calienta a 400 °C. Se realiza la deshidratación del etanol en etileno, hasta una tasa de progreso de la reacción igual al 97 % y la reacción de oligomerización con una tasa de progreso de la conversión del etileno igual a un 40 % por pasada.

25 Los compuestos en C4+ reciclados se oligomerizan o se les añade el etileno presente, con una distribución de productos comparable a la reacción sin reciclado. Tras la bajada de la temperatura después de la reacción, a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, la mezcla reactiva se separa en tres fases (acuosa, hidrocarburos y gaseosa) a 3 MPa.

30 La tabla 4 siguiente muestra la evolución de los rendimientos en gasolina y en gasóleo en función de la temperatura del separador, considerando una purga muy pequeña, fijada a un 0,1 % en masa del circuito de reciclado.

**Tabla 4**

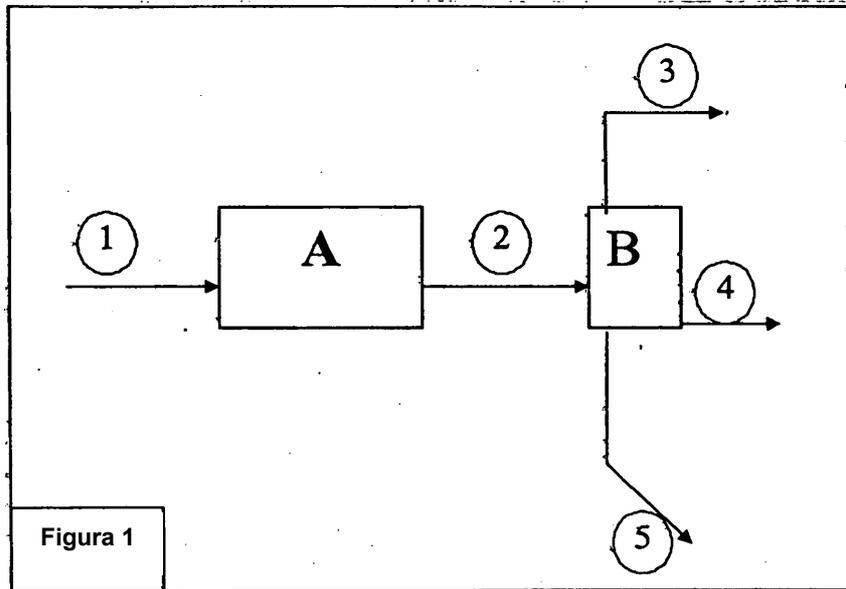
T. separador (°C)	100	110	120	130	140	150	160	170	180
Reciclo	2,0	2,1	2,3	2,4	2,6	2,8	3,0	3,4	3,9
Rendto. gasolina (%)	28	28	28	28	28	28	27	27	26
Rendto. gasóleo (%)	23	23	24	25	26	27	28	29	31
Rendto. líquido (%)	50	51	52	53	54	55	55	56	57
T. separador (°C)	190	200	210	220					
Reciclado	4,7	6,1	8,9	17,5					
Rendto. gasolina (%)	24	21	17	10					
Rendto. gasóleo (%)	34	37	42	49					
Rendto. líquido (%)	58	58	59	59					

35 Según estos valores, se constata que la cantidad de gasóleo que se obtiene aumenta de manera importante con la tasa de reciclado.

40 Solo por el hecho de que exista un orden de magnitud en lo que se refiere a la producción de gasóleo, suponiendo que se puede trabajar con una cantidad disponible de etanol del orden de 200.000 toneladas/año, en estas condiciones a una temperatura de 200 °C (reciclado igual a 6), se alcanzará un rendimiento en gasóleo del orden de 74.000 toneladas/año y 42.500 toneladas/año de gasolina, el resto siendo una producción de agua.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la transformación del etanol en una base para carburante diesel, **que se caracteriza porque** comprende:
- 5
- una única etapa reactiva (a) para poner en contacto al etanol con un catalizador ácido, amorfo o estructurado, mayoritariamente mesoporoso, es decir, que comprende al menos un 60 % de poros con un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm, seleccionado dentro del grupo formado por las alúminas delta, gamma y eta, y las sílices-alúminas, que llega a una temperatura de entre 300 y 500 °C, a una presión de entre 2 y 10 MPa, y a una velocidad ponderal por hora de entre 0,2 y 4 h<sup>-1</sup>, y que produce una fase gaseosa, una fase líquida orgánica y una fase líquida acuosa; y
  - una etapa de separación (b) de dicha fase gaseosa, dicha fase líquida orgánica y dicha fase líquida acuosa.
- 10
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho catalizador es una alúmina gamma o delta con una superficie externa comprendida entre 130 y 350 m<sup>2</sup>/g y con un volumen poroso, medido por intrusión de mercurio, situado entre 0,3 y 1,2 cm<sup>3</sup>/g.
- 15
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho catalizador es una sílice-alúmina amorfa, que presenta un porcentaje de sílice de entre un 10 y un 90 % en masa y que posee una superficie externa de entre 200 y 480 m<sup>2</sup>/g (medición SBET).
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 en el que dicha sílice-alúmina presenta un volumen poroso, medido por intrusión de mercurio, comprendido entre 0,5 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g.
- 25
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 que incluye una etapa de regeneración del catalizador.
- 30
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que la regeneración se realiza bajo un flujo de aire a una presión entre la presión atmosférica y la presión de reacción, y a una temperatura seleccionada entre 400 y 600 °C.
- 35
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la etapa (b) de separación de dicha fase gaseosa, dicha fase líquida orgánica y dicha fase líquida acuosa se realiza a una presión próxima a la presión de reacción.
- 40
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el que al menos una parte de la fase gaseosa separada en la etapa (b) se recicla a la entrada de la etapa (a).
- 45
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el que al menos una parte del efluente líquido orgánico de la etapa de separación (b) se ve sometida a una hidrogenación.
- 50
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la hidrogenación se realiza por contacto con un gas rico en hidrógeno sobre un catalizador que contiene un metal del grupo VIII, sobre un soporte de tipo alúmina, sílice o sílice-alúmina, a una velocidad ponderal por hora de entre 1 y 8 h<sup>-1</sup>, una temperatura entre 100 y 250 °C en la entrada del reactor y a una presión operativa comprendida entre 2 y 5 MPa.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 en el que dicho catalizador comprende de un 0,1 % a un 10 % en masa de paladio.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 en el que dicho catalizador comprende de un 1 % a un 60 % en masa de níquel.



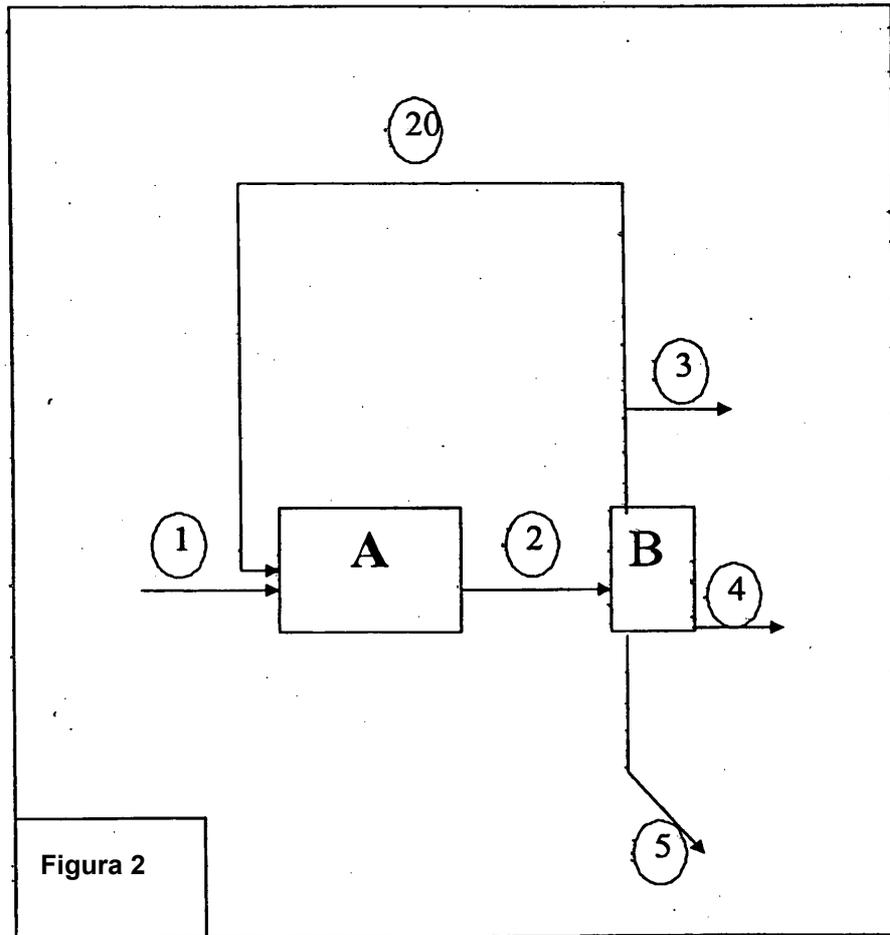


Figura 2

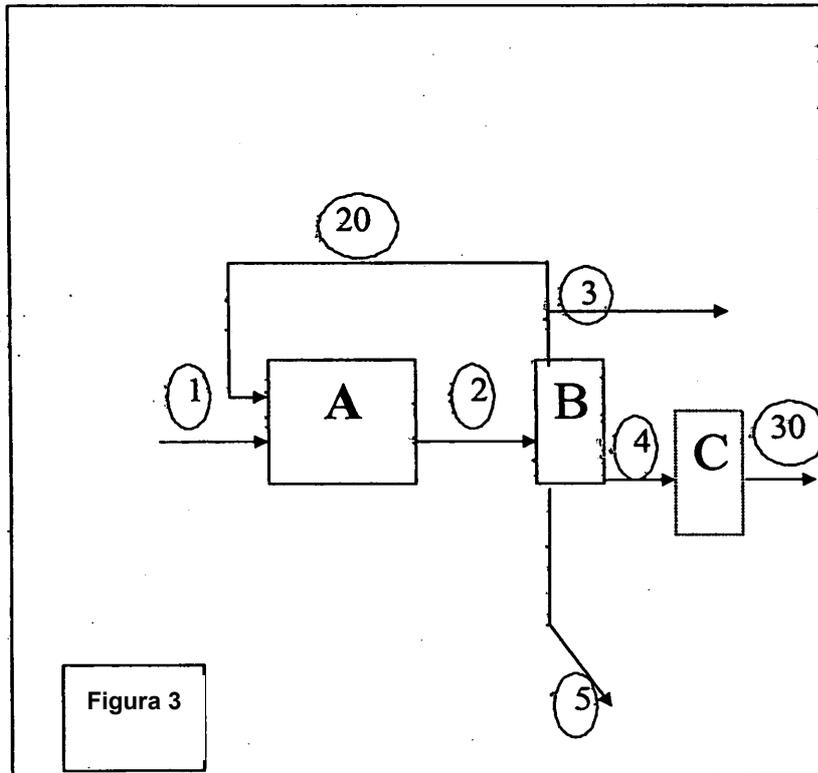


Figura 3

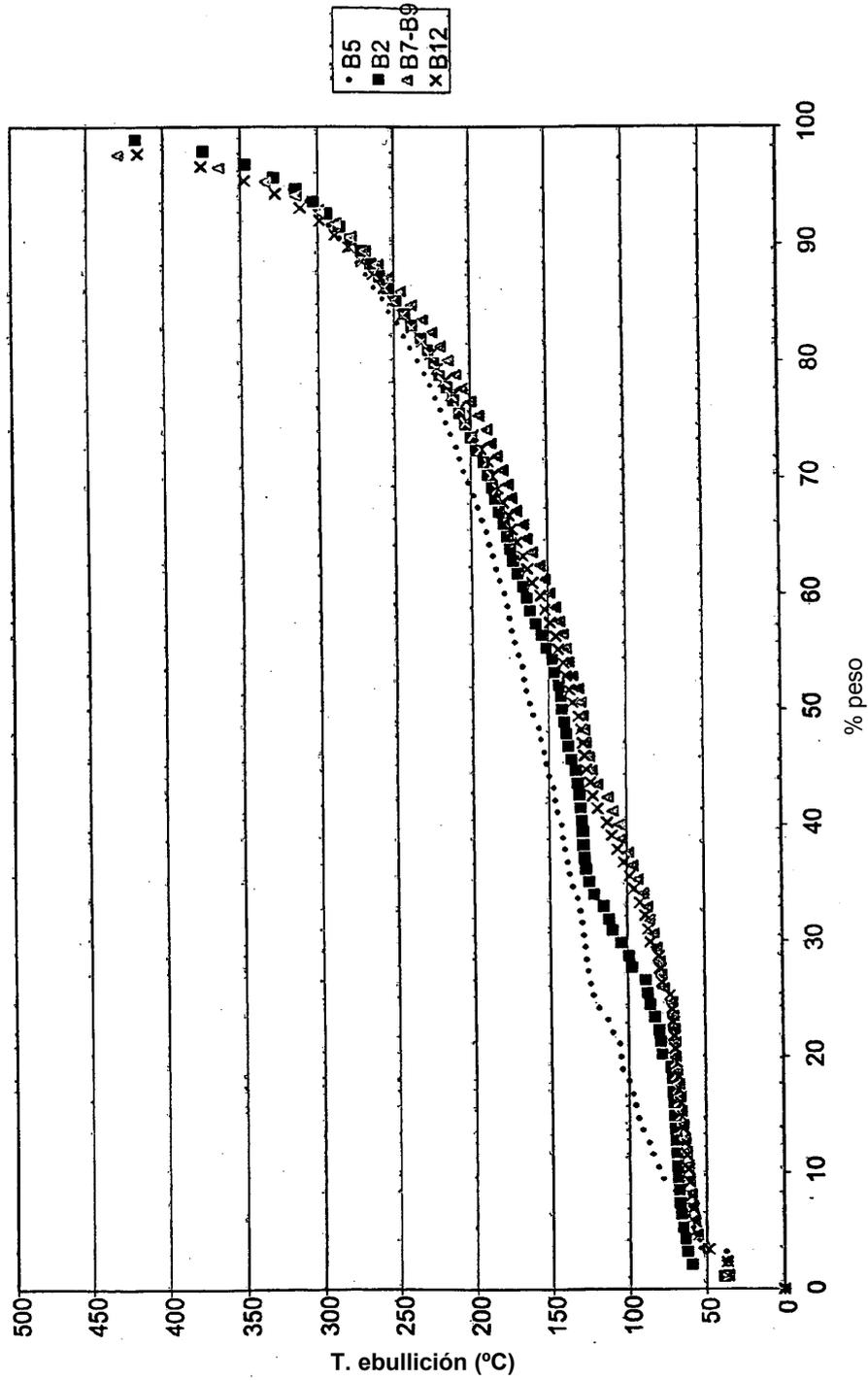


Figura 4