

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 231**

51 Int. Cl.:  
**C11C 3/12** (2006.01)  
**C11C 3/00** (2006.01)  
**B01J 23/883** (2006.01)  
**B01J 29/74** (2006.01)  
**C10G 3/00** (2006.01)  
**C10G 45/64** (2006.01)  
**C10G 45/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10290079 .2**  
96 Fecha de presentación: **17.02.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2228423**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **Procedimiento de hidrodesoxigenación de aceites o de grasas con conversión limitada en descarboxilación que utiliza un catalizador heterogéneo**

30 Prioridad:  
**10.03.2009 FR 0901081**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.06.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Daudin, Antoine;  
Bournay, Laurent y  
Chapus, Thierry**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 382 231 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 de hidrodeshidrogenación de aceites o de grasas con conversión limitada en descarboxilación que utiliza un catalizador heterogéneo.

**Campo de la invención**

5 El contexto internacional de los años 2005-2010 está marcado, en primer lugar, por el rápido crecimiento en la necesidad de carburantes, en particular de bases de gasóleo, en la comunidad europea, y luego por la importancia de las problemáticas ligadas al recalentamiento del planeta y a la emisión de gases con efecto invernadero. De ello resulta una voluntad de reducir la dependencia energética frente a las materias primas de origen fósil y de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. En este contexto, la investigación de nuevas cargas procedentes de fuentes renovables y que  
10 puedan ser fácilmente integradas en el esquema tradicional del refinado y de la producción de carburantes constituye un objetivo de creciente importancia.

En este aspecto, la integración en el proceso de refinado de nuevos productos de origen vegetal, procedentes de la conversión de la biomasa lignocelulósica o procedentes de la producción de aceites vegetales o de grasas animales, ha conocido en estos últimos años una muy fuerte recuperación de interés debido al aumento del coste de las materias fósiles. Del mismo modo, los biocarburantes tradicionales (etanol o ésteres metílicos de aceites vegetales principalmente) han adquirido un estatus real de complemento de las bases de petróleo en las reservas de carburantes.  
15

La gran demanda de carburantes gasóleo, junto con la importancia de las preocupaciones ligadas al medio ambiente, aumentan el interés de utilizar cargas procedentes de fuentes renovables. Entre estas cargas, se pueden citar, por ejemplo, los aceites vegetales (alimentarios o no) o procedentes de algas, las grasas animales o los aceites de frituras usados, brutos o que han sufrido un tratamiento previo, así como las mezclas de tales cargas. Estas cargas contienen esencialmente estructuras químicas de tipo triglicérido, que el experto en la técnica conoce igualmente bajo la denominación triéster de ácidos grasos, así como ácidos grasos.  
20

La masa molecular muy elevada (superior a 600 g/mol) de los triglicéridos y la viscosidad elevada de las cargas consideradas hacen que su utilización directa o en mezcla en los gasóleos planteen dificultades para los motores modernos de tipo HDI (compatibilidad con las bombas de inyección a muy alta presión, problemas de engrasamiento de los inyectores, combustión no controlada, rendimientos bajos, emisiones de incombustibles tóxicos). Sin embargo, las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los triglicéridos son esencialmente lineales y su longitud (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en los gasóleos. Por otra parte, estas cadenas poseen un número de insaturaciones generalmente comprendido entre 0 y 3, pero que puede ser más elevado, especialmente para los aceites procedentes de algas.  
25  
30

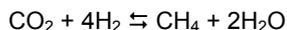
Es, pues, necesario transformar estas cargas para obtener una base de gasóleo de buena calidad.

Un enfoque posible consiste en convertirlas por transesterificación. Los triglicéridos, que constituyen esencialmente tales cargas, se convierten entonces, en presencia de un monoalcohol alifático, en ésteres de ácidos grasos y en glicerina por una reacción de transesterificación. Esta reacción puede ser catalizada por un catalizador en fase homogénea o heterogénea. Entre los inconvenientes de esta vía, se pueden citar: a/ el aumento de las emisiones de NO<sub>x</sub> en los gases de escape de los motores de combustión interna debido a la presencia de oxígeno en los ésteres; b/ la temperatura de ebullición bastante elevada, del orden de 360°C, lo que puede plantear problemas para respetar las especificaciones de punto final del gasóleo; c/ la obtención de un índice de cetano no maximizado (alrededor de 50, que es el mínimo requerido para el gasóleo), y d/ problemas ligados a la estabilidad frente a la oxidación debido a la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas.  
35  
40

Otra vía posible es la transformación catalítica del aceite vegetal en carburante parafínico desoxigenado en presencia de hidrógeno (hidrotratamiento). Numerosos catalizadores metálicos o sulfurados son conocidos por ser activos para este tipo de reacción. Estos procedimientos de hidrotratamiento de aceites vegetales son ya bien conocidos y están descritos en numerosas patentes. Se pueden citar, por ejemplo, las patentes: US 4.992.605, US 5.705.722, EP 1.681.337 y EP 1.741.768.  
45

Por ejemplo, la solicitud de patente n° EP 1. 681.337 describe un procedimiento de transformación de cargas procedentes de fuentes renovables por reacción de desoxigenación para producir destilados medios. El catalizador está constituido por una fase activa metálica constituida por un elemento del grupo VIII disperso sobre un soporte de tipo óxido metálico o de carbono. Al ser los catalizadores utilizados para la reacción de desoxigenación catalizadores metálicos, esta vía conduce a la formación exclusiva de parafinas por descarboxilación/descarbonilación y conduce a la producción de óxidos de carbono. Esto presenta la ventaja de un consumo de hidrógeno reducido con respecto a las reacciones de hidrodeshidrogenación consumidoras de hidrógeno debido a la producción de agua, pero implica una disminución de rendimiento en producto valorizable (tal como, por ejemplo, los destilados medios) debido a la pérdida de un átomo de carbono por mol de hidrocarburo en forma de CO o de CO<sub>2</sub>.  
50  
55

Además, los óxidos de carbono producidos por las reacciones de descarboxilación/descarbonilación dan lugar a una reacción de metanación que presenta inconvenientes importantes. En efecto, las reacciones de metanación del monóxido de carbono y del dióxido de carbono según los equilibrios siguientes:



5



dan lugar a:

1/ un consumo mayor de hidrógeno;

2/ la formación de agua: la mezcla agua/óxidos de carbono es bien conocida por el experto en la técnica por favorecer la corrosión carbónica, nefasta para los materiales del procedimiento;

10

3/ la necesidad de purificar el hidrógeno reciclado con el fin de eliminar los óxidos de carbono, utilizando, por ejemplo, una etapa adicional y exigente de lavados con aminas y/o de metanación.

Los catalizadores sulfuro son conocidos por ser activos frente a las reacciones de hidrotratamiento: hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación e hidrodesmetalización (B. S Clausen, H. T. Topsoe y F. E. Massoth, de la obra *Catalysis Science and Technology*, 1996, volumen 11, Springer-Verlag).

15

Numerosos trabajos de la literatura tienen en cuenta su potencial para las reacciones de desoxigenación utilizadas para la transformación catalítica de biolíquido (procedente de oleaginosas o de la lignocelulosa) en carburante. Especialmente, Senol et al. (*Applied Catalysis A: General*, vol. 326, 2007, pp. 236-244) estudiaron la transformación de moléculas modelo de tipo éster representativas de la función hidrofílica (grupo éster) y lipofílica (cadena de alquilo) de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales en presencia de catalizadores sulfuro CoMo o NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

20

Contrariamente a los catalizadores a base de metales reducidos, la utilización de sólidos a base de sulfuros de metales de transición permite la producción de parafinas a partir de moléculas de tipo éster según dos rutas de reacción:

25

- la hidrodesoxigenación, que conduce a la formación de agua por consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos con un número de carbono (C<sub>n</sub>) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales;

- la descarboxilación/descarbonilación, que conduce a la formación de óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO<sub>2</sub>) y a la formación de hidrocarburos que cuentan con un carbono de menos (C<sub>n-1</sub>) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales.

30

La solicitud de patente WO2007/141293 describe un procedimiento de hidrodesoxigenación de una carga procedente de una fuente renovable que utiliza un catalizador en forma de sulfuro que comprende al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII, donde la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB está comprendida entre 0,48 y 0,97. Este procedimiento permite, pues, la producción de parafinas según las dos rutas de reacción antes descritas.

35

Las cargas de partida son cargas procedentes de fuentes renovables, tales como los aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos. Los aceites vegetales utilizados en la presente invención pueden ser brutos o refinados, totalmente o en parte, y procedentes de los vegetales siguientes: colza, girasol, soja, palma, palmiste, ricino, oliva, nuez de coco o jatropa, no siendo esta lista limitativa. Los aceites de algas o de pescado son igualmente utilizados en la presente invención. Se pueden citar también todas las grasas animales, tales como, por ejemplo, el tocino, el sebo o las grasas compuestas por residuos de la industria alimentaria o procedentes de las industrias de la restauración, tales como, por ejemplo, los aceites de frituras usados. Las cargas consideradas en la presente invención contienen muy mayoritariamente compuestos hidrocarbonados pares. Sólo las grasas animales llevan como máximo un 2,5% de compuestos hidrocarbonados impares.

40

45

Las cargas así definidas contienen estructuras de triglicéridos y/o ácidos grasos, cuyas cadenas grasas tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 8 y 25.

Los hidrocarburos producidos durante la conversión de las cargas de partida según la invención se caracterizan por:

50

a/ un número de átomos de carbono igual al de las cadenas de los ácidos grasos de partida, si el mecanismo es un mecanismo de hidrodesoxigenación del grupo carboxílico a un grupo alquilo, dando lugar la hidrodesoxigenación a la formación de agua por consumo de hidrógeno;

b/ una cadena hidrocarbonada que cuenta con un átomo de carbono menos que las cadenas de los ácidos grasos de partida, si el mecanismo utilizado es una descarboxilación/descarbonilación, dando lugar este mecanismo a la formación de óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO<sub>2</sub>);

5 c/ un grado de ramificación de los hidrocarburos ajustado para obtener propiedades de resistencia en frío y un índice de cetano compatibles con las normas en vigor para el gasóleo.

Es sabido por el estado de la técnica, como se ha explicitado anteriormente, que las dos vías de transformación a/ y b/ de hidrodeseoxigenación y descarboxilación/descarbonilación coexisten generalmente en presencia de catalizadores sulfuro.

10 El objetivo de la presente invención apunta, por consiguiente, a la maximización del rendimiento en gasóleo, y busca promover el mecanismo de hidrodeseoxigenación descrito en a/. La elección del catalizador y de las condiciones operativas apunta, pues, a la orientación de la selectividad hacia el beneficio de la hidrodeseoxigenación, buscando limitar a lo estrictamente necesario el consumo de hidrógeno, y en particular el que resultaría de reacciones no deseadas, tales como la metanación.

15 Otro objetivo de la presente invención es la producción de carburante gasóleo de buena calidad por isomerización de las parafinas de la fracción de gasóleo, limitando su craqueo en fracciones más ligeras no deseadas, tales como, por ejemplo, la fracción de nafta.

20 Se ha puesto así en evidencia que era posible controlar la selectividad de las reacciones de hidrodeseoxigenación de cargas procedentes de fuentes renovables en función de la naturaleza de la fase activa, y más particularmente en función de la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa. La introducción de níquel en un catalizador a base de sulfuro de molibdeno en un procedimiento de hidrodeseoxigenación de cargas procedentes de fuentes renovables tiende generalmente a favorecer las reacciones llamadas de descarboxilación/descarbonilación incluso si la reacción de transformación de los aceites vegetales por hidrodeseoxigenación permanece mayoritaria.

25 Sin embargo, sorprendentemente, la solicitante ha descubierto que la utilización de una razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa, y en particular la utilización de una razón atómica Ni/Mo adaptada, permite controlar y aumentar la selectividad para las reacciones de hidrodeseoxigenación y limitar así las reacciones de descarboxilación/descarbonilación, y por lo tanto limitar los inconvenientes generados por la formación de óxidos de carbono.

30 Así, el catalizador utilizado en el procedimiento según la invención comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y por al menos un elemento del grupo VIII, estando dichos elementos en forma de sulfuro y siendo la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095.

### Objeto de la invención

35 La presente invención se relaciona con un procedimiento de hidrodeseoxigenación de cargas procedentes de fuentes renovables con conversión por descarboxilación/descarbonilación limitada a a lo sumo el 10%, que utiliza un catalizador másico o soportado que comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y por al menos un elemento del grupo VIII, estando dichos elementos en forma de sulfuro y siendo la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, siendo llevado a cabo dicho procedimiento a una temperatura comprendida entre 120 y 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la razón hidrógeno/carga esté comprendida entre 50 y 3.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga.

El procedimiento según la invención permite, por lo tanto:

- 45
- 1/ maximizar el rendimiento en base carburante,
  - 2/ limitar la corrosión carbónica,
  - 3/ facilitar la purificación del hidrógeno de reciclaje y
  - 4/ limitar las reacciones de metanación, que conllevan un consumo mayor de hidrógeno para reacciones sin valor añadido.

50 La presente invención está, por otra parte, particularmente dedicada a la preparación de bases de carburantes gasóleo correspondientes a las nuevas normas medioambientales a partir de cargas procedentes de fuentes renovables.

Las bases de gasóleo producidas según la invención son de excelente calidad:

- presentan un bajo contenido en azufre, es decir, inferior a 10 ppm en peso,
  - y en aromáticos, es decir, un contenido en aromáticos totales inferior al 5% en peso y un contenido en poliaromáticos inferior al 2% en peso;
- 5 ■ poseen un excelente índice de cetano, superior a 55, preferentemente superior a 60 y preferiblemente superior a 70, debido a la estructura substancialmente parafínica de los hidrocarburos formados;
- presentan buenas propiedades de resistencia en frío debido al grado de isomerización de las parafinas de la fracción que responde a las especificaciones de los carburantes, es decir, compatibles con las normas en vigor: una temperatura límite de filtrabilidad inferior a  $-15^{\circ}\text{C}$  y un punto de turbidez inferior a  $-5^{\circ}\text{C}$ ;
- 10 ■ la densidad obtenida es baja, generalmente menor de  $800\text{ kg/m}^3$ , lo que constituye una ventaja en la medida en que facilita la obtención para la reserva de gasóleo de la especificación en la materia, que es como máximo de  $845\text{ kg/m}^3$  y permite, pues, por otra parte, incorporar fracciones de mayor densidad.

### Descripción de la invención

- 15 La presente invención se relaciona con un procedimiento de hidrodeseoxigenación de cargas procedentes de fuentes renovables con conversión por descarboxilación/descarbonilación limitada a a lo sumo el 10%, que utiliza un catalizador másico o soportado que comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y por al menos un elemento del grupo VIII, estando dichos elementos en forma de sulfuro y siendo la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, siendo llevado a cabo dicho procedimiento a una temperatura comprendida entre  $120$  y  $450^{\circ}\text{C}$ , a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre  $0,1\text{ h}^{-1}$  y  $10\text{ h}^{-1}$  y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la razón hidrógeno/carga esté comprendida entre 50 y  $3.000\text{ Nm}^3$  de hidrógeno/ $\text{m}^3$  de carga.

- 25 Según la presente invención, se llama fase activa a la fase que contiene el o los elementos en forma de sulfuro de los grupos de los metales, en el caso de que la fase activa del catalizador según la invención esté constituida por al menos un elemento sulfurado del grupo VIB y por al menos un elemento sulfurado del grupo VIII.

- 30 Según la presente invención, el catalizador utilizado en el procedimiento según la invención puede estar soportado, es decir, que lleva un soporte mineral amorfo seleccionado dentro del grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílices-alúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte puede igualmente contener ventajosamente otros compuestos tales como, por ejemplo, óxidos seleccionados dentro del grupo formado por el óxido de boro, la zircona, el óxido de titanio y el anhídrido fosfórico.

Preferiblemente, el soporte mineral amorfo es un soporte de alúmina ( $\eta$ ,  $\delta$  o  $\gamma$ ). Según la presente invención, dicho catalizador utilizado en el procedimiento según la invención puede alternativamente ser másico, es decir, sin soporte.

- 35 Conforme al procedimiento según la invención, la fase activa de dicho catalizador en forma soportada o másica está constituida por al menos un elemento del grupo VIB y por al menos un elemento del grupo VIII, siendo seleccionado dicho elemento del grupo VIB entre el molibdeno y el tungsteno, y preferentemente dicho elemento del grupo VIB es el molibdeno, y dicho elemento del grupo VIII es seleccionado entre el níquel y el cobalto, y preferentemente dicho elemento del grupo VIII es el níquel.

- 40 Conforme al procedimiento según la invención, la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB es estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, preferentemente comprendida entre 0,01 y 0,08, preferiblemente entre 0,01 y 0,05 y muy preferiblemente entre 0,01 y 0,03.

- 45 Preferentemente, el metal del grupo VIB es el molibdeno y el metal del grupo VIII es el níquel, y la razón atómica del metal del grupo VIII con respecto al metal del grupo VIB, es decir, la razón atómica Ni/Mo, es estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, preferentemente comprendida entre 0,01 y 0,08, preferiblemente entre 0,01 y 0,05 y muy preferiblemente entre 0,01 y 0,03.

- 50 En caso de que dicho catalizador esté en forma soportada, el contenido en óxido de elemento del grupo VIB está ventajosamente comprendido entre el 1% y el 30% en peso con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendido entre el 10 y el 25% en peso, muy preferiblemente entre el 15% y el 25% en peso y aún más preferiblemente entre el 17 y el 23% en peso, y el contenido en óxido de elemento del grupo VIII es ventajosamente estrictamente superior al 0% e inferior al 1,5% en peso con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendido entre el 0,05% y el 1,1% en peso, muy preferiblemente entre el 0,07% y el 0,65% en

peso y aún más preferiblemente entre el 0,08 y el 0,36% en peso.

El valor mínimo de la razón atómica Ni/Mo igual a 0,01, para un contenido en óxido de molibdeno del 1% en peso, en el marco de la invención, corresponde a un contenido en níquel de 50 ppm en peso, detectable por las técnicas habituales de análisis elemental por ICP (Inductively coupled plasma, o según la terminología francesa por plasma inductivo), siendo dicho límite de detección del níquel del orden de ppm.

En el caso de que dicho catalizador esté en forma másica, los contenidos en óxido de los elementos de los grupos VIB y VIII se definen por las razones atómicas del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB definidas según la invención.

Para una razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, el contenido en elemento del grupo VIB es ventajosamente superior al 95,3% y estrictamente inferior al 100% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido en elemento del grupo VIII es ventajosamente estrictamente superior al 0 e inferior al 4,7% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB comprendida entre 0,01 y 0,08, el contenido en elemento del grupo VIB está ventajosamente comprendido entre el 96 y el 99,4% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido en elemento del grupo VIII está ventajosamente comprendido entre el 0,6 y el 4% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB comprendida entre 0,01 y 0,05, el contenido en elemento del grupo VIB está ventajosamente comprendido entre el 97,4 y el 99,4% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido en elemento del grupo VIII está ventajosamente comprendido entre el 0,6 y el 2,6% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB comprendida entre 0,01 y 0,03, el contenido en elemento del grupo VIB está ventajosamente comprendido entre el 98,4 y el 99,4% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido en elemento del grupo VIII está ventajosamente comprendido entre el 0,6 y el 1,6% en peso en equivalentes de óxido del elemento del grupo VIII.

El catalizador según la invención puede también ventajosamente contener al menos un elemento dopante con el fin de alcanzar un nivel de conversión elevado manteniendo una selectividad de reacción para la vía de hidrodeshidrogenación. La fase activa en caso de que dicho catalizador esté en forma másica y/o el soporte en caso de que dicho catalizador esté en forma soportada pueden, pues, contener también ventajosamente al menos un elemento dopante seleccionado entre el fósforo, el flúor y el boro, y preferentemente el elemento dopante es el fósforo. Es sabido por el experto en la técnica que estos elementos tienen efectos indirectos sobre la actividad catalítica: una mejor dispersión de la fase activa sulfurada y un aumento de la acidez del catalizador favorable para las reacciones de hidrotreatment (Sun et al., Catalysis Today 86 (2003), 173).

Dicho elemento dopante puede ser introducido en la matriz o ser depositado sobre el soporte. Se puede también ventajosamente depositar silicio sobre el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor.

El contenido en elemento dopante, preferentemente en fósforo, es ventajosamente estrictamente superior al 1% e inferior al 8% en peso de óxido  $P_2O_5$  con respecto a la masa total del catalizador, y preferentemente superior al 1,5% e inferior al 8% y muy preferentemente superior al 3% e inferior al 8% en peso.

La utilización del catalizador antes descrito en el procedimiento según la invención permite limitar la formación de óxido de carbono por las razones evocadas anteriormente limitando las reacciones de descarboxilación/descarbonilación.

En el marco de la invención, es así posible mantener una conversión total de la carga procedente de fuente renovable ventajosamente superior o igual al 90%, preferentemente superior al 95 y preferiblemente superior al 98%, maximizando el rendimiento en producto de hidrodeshidrogenación, es decir, en productos desoxigenados, que permanece ventajosamente superior o igual al 90% y preferentemente superior o igual al 95%, y preferiblemente superior o igual al 96%.

Según la invención, la conversión de la carga por descarboxilación/descarbonilación se limita a a lo sumo el 10%, y preferentemente se limita a a lo sumo el 5% y más preferiblemente a a lo sumo el 4%.

La reacción de hidrodeshidrogenación conduce a la formación de agua por consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos con un número de carbonos igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales. Las cargas

- consideradas en la presente invención contienen muy mayoritariamente compuestos hidrocarbonados pares. En efecto, es una característica bien conocida de los aceites vegetales, de los procedentes de algas y de los aceites de pescado el estar mayoritariamente compuestos por triglicéridos cuyas cadenas hidrocarbonadas llevan un número de átomos de carbono par, que va generalmente de 8 a 24. Ciertas grasas de origen animal pueden presentar contenidos en cadenas hidrocarbonadas de 17 átomos de carbono de algunos porcentajes (generalmente de un 2 a un 3% en masa) (Referencia: Biodiesel, the comprehensive handbook, de Martin Mittelbach y Claudia Remschmidt).
- 5 El efluente procedente del procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención lleva, por lo tanto, compuestos hidrocarburo con un número de carbonos ( $C_n$ ) (siendo  $n$  un número par) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales, muy mayoritarios con respecto a los compuestos hidrocarburo que llevan un carbono menos ( $C_{n-1}$ ) (siendo  $n-1$  por definición impar) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales, obtenidos por las reacciones de descarbonilación/descarboxilación. La selectividad para la vía de hidrodeseoxigenación queda evidenciada por la medida del rendimiento total en compuestos hidrocarburo con un número de carbonos ( $C_n$ ) igual al de las cadenas de ácidos grasos iniciales y del rendimiento total en compuestos hidrocarburo que llevan un carbono menos ( $C_{n-1}$ ) con respecto a las cadenas de ácidos grasos iniciales en la fracción líquida valorizable en carburante. Los rendimientos en hidrocarburos ( $C_n$ ) que tienen un número par de átomos de carbono y ( $C_{n-1}$ ) que tienen un número impar de átomos de carbono que permiten acceder a la selectividad de reacción para la reacción de hidrodeseoxigenación son obtenidos por análisis cromatográfico en fase gaseosa de los efluentes líquidos de reacción valorizables en carburante. La técnica de medición por análisis cromatográfico en fase gaseosa es un método conocido por el experto en la técnica.
- 10
- 15
- 20 Se ha puesto así en evidencia que era posible controlar la selectividad de las reacciones de hidrodeseoxigenación de cargas procedentes de fuentes renovables y minimizar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación en función de la naturaleza de la fase activa y más particularmente en función de la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa.
- 25 Sorprendentemente, la utilización de un catalizador que presenta una razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB de dicha fase activa, y en particular la utilización de una razón atómica Ni/Mo estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, permite controlar y aumentar la selectividad para las reacciones de hidrodeseoxigenación y limitar así las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y, por lo tanto, limitar los inconvenientes generados por la formación de óxidos de carbono.
- 30 Por otra parte, el aumento del contenido en elemento del grupo VIII y en particular en níquel tiende a favorecer la reacción de descarboxilación/descarbonilación, incluso si la reacción de hidrodeseoxigenación permanece mayoritaria. Así, se ha puesto en evidencia que la selectividad en hidrodeseoxigenación es óptima en particular para valores de la razón atómica Ni/Mo comprendidos entre 0,01 y 0,03.
- 35 En el caso de la utilización de catalizador soportado según la invención, la función hidrogenante puede ser introducida sobre dicho catalizador por cualquier método conocido por el experto en la técnica, como por ejemplo el coamasado o la impregnación en seco, y se efectúa luego la sulfuración *in-situ* o *ex-situ* según un método conocido por el experto en la técnica.
- En el caso de la utilización de catalizador másico según la invención, se prepara dicho catalizador según métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, la descomposición de tiosales metálicas.
- 40 Según el procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención, se pone en contacto la carga, eventualmente pretratada, con un catalizador según la invención a una temperatura comprendida entre 120 y 450°C, preferentemente entre 120 y 350°C, preferiblemente entre 150 y 320°C y aún más preferiblemente entre 180 y 310°C. La presión está comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 1 MPa y 6 MPa. La velocidad espacial horaria está comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>. Se pone en contacto la carga con dicho catalizador en presencia de hidrógeno. La cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga es tal que la razón hidrógeno/carga está comprendida entre 50 y 3.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga, preferentemente entre 70 y 2.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga y preferiblemente entre 150 y 1.500 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga.
- 45
- El procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención es ventajosamente llevado a cabo en lecho fijo o en lecho burbujeante, y preferentemente en lecho fijo.
- 50 En caso de llevar a cabo el procedimiento de hidrodeseoxigenación en lecho fijo, dicho procedimiento opera a una temperatura comprendida entre 120 y 450°C, preferentemente entre 120 y 350°C, preferiblemente entre 150 y 320°C y aún más preferiblemente entre 180 y 310°C. La presión está comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 1 MPa y 6 MPa. La velocidad espacial horaria está comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>. Se pone en contacto la carga con dicho catalizador en presencia de hidrógeno. La cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga es tal que la razón hidrógeno/carga está comprendida entre 50 y 3.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga, preferentemente entre 70 y 2.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga y preferiblemente entre 150 y 1.500 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga.
- 55 En caso de llevar a cabo el procedimiento de hidrodeseoxigenación en lecho burbujeante, dicho procedimiento opera bajo una presión absoluta de 2 a 35 MPa, preferentemente de 2 a 15 MPa y preferiblemente de 3 a 10 MPa, a una

temperatura comprendida entre 200 y 450°C y preferentemente entre 250 y 380°C, a una WH comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup> y preferentemente comprendida entre 0,5 h<sup>-1</sup> y 5 h<sup>-1</sup> y a una cantidad de hidrógeno mezclada con la carga comprendida entre 50 y 5.000 normales metro cúbico (Nm<sup>3</sup>) por metro cúbico (m<sup>3</sup>) de carga líquida, preferentemente entre 100 y 1.000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y preferiblemente entre 200 y 500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

5 No se saldría del marco de la presente invención utilizando en el procedimiento de hidrodeshidrogenación según la invención un solo catalizador o varios catalizadores diferentes según la invención, de manera simultánea o de manera sucesiva. Dicho procedimiento puede ser ventajosamente efectuado industrialmente en uno o más reactores con uno o más lechos catalíticos y preferentemente con corriente descendente mixta de gas y de líquido. Este tipo de reactor es comúnmente denominado por el experto en la técnica reactor de lecho fijo y flujo chorreante.

10 Es bien sabido por el experto en la técnica que las reacciones llevadas a cabo son muy exotérmicas. Es decir, que se acompañan del desprendimiento de una importante cantidad de calor. De ello resulta un fuerte aumento de la temperatura del medio de reacción, que puede conllevar efectos no deseables. Por otra parte, la temperatura tiene un efecto de aumento de la velocidad de la reacción, que desprenderá entonces aún más calor. Este tipo de fenómeno automantenido debe imperativamente ser controlado so pena de verlo divergir hacia temperaturas muy elevadas, que pueden alcanzar niveles superiores a los puntos de fusión de los materiales del reactor. Sin llegar a este extremo, las temperaturas elevadas favorecen las reacciones de craqueo que forman hidrocarburos ligeros (metano, etano) difícilmente valorizables y que disminuyen en la misma medida la cantidad de parafinas producidas. En general, parece indispensable controlar el aumento de temperatura ligado a la realización de las reacciones exotérmicas contempladas por la invención tanto por razones de seguridad como de rendimiento global del procedimiento.

20 Para ello, se pueden considerar diferentes técnicas bien conocidas por el experto en este campo, como por ejemplo el método descrito en la patente WO2008/058664.

Ventajosamente, la carga puede ser previamente pretratada o prerrefinada para eliminar, mediante un tratamiento apropiado, contaminantes presentes de forma natural en los biolíquidos de origen renovable, tales como los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y los metales de transición, así como el nitrógeno. Pueden ser tratamientos apropiados, por ejemplo, tratamientos térmicos y/o químicos, bien conocidos por el experto en el refinado.

25 Preferiblemente, el pretratamiento eventual consiste en una prehidrogenación suave de dicha carga para hidrogenar las insaturaciones reactivas. La prehidrogenación suave opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 50 y 400°C y a una presión de hidrógeno comprendida entre 0,1 y 10 MPa, y preferiblemente a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C. El catalizador de prehidrogenación comprende ventajosamente metales del grupo VIII y/o VIB, y preferiblemente el catalizador de prehidrogenación es un catalizador a base de paladio, de platino y de níquel, de níquel y de molibdeno o de cobalto y de molibdeno, disperso sobre un óxido metálico o una mezcla de óxidos, tales como las alúminas, las sílices, el titanio o la zeolita.

30 Los metales de los catalizadores utilizados en la etapa de pretratamiento eventual del procedimiento según la invención son metales sulfurados o fases metálicas, y preferentemente fases metálicas.

35 Con el fin de producir un carburante gasóleo que presente propiedades mejoradas, se trata luego el efluente hidrocarbonado según las etapas eventuales siguientes:

40 El efluente procedente del procedimiento de hidrodeshidrogenación según la invención sufre a continuación al menos una etapa de separación, y preferentemente una etapa de separación gas/líquido y de separación del agua y de al menos una base hidrocarbonada líquida, siendo dichas etapas opcionales y pudiendo ser realizadas en un orden indiferente la una con respecto a la otra.

45 Preferentemente, el efluente procedente del procedimiento de hidrodeshidrogenación según la invención sufre primeramente una etapa de separación gas/líquido. La finalidad de esta etapa es separar los gases del líquido, y especialmente recuperar los gases ricos en hidrógeno, que pueden contener igualmente gases tales como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y propano, y al menos un efluente líquido, pudiendo ventajosamente dichos gases ser también purificados por métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como la metanación para la transformación del CO en CH<sub>4</sub> y el lavado con aminas para la eliminación del CO<sub>2</sub>.

50 Preferentemente, el efluente líquido procedente de la separación gas/líquido eventual anterior sufre a continuación una separación de al menos una parte y preferentemente la totalidad del agua formada, de al menos una base hidrocarbonada líquida, siendo producida el agua durante las reacciones de hidrodeshidrogenación.

La finalidad de esta etapa es separar el agua del efluente hidrocarbonado líquido. Se entiende por eliminación del agua la eliminación del agua producida por las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO). La eliminación más o menos completa del agua es ventajosamente función de la tolerancia al agua del catalizador de hidroisomerización utilizado en la etapa eventual siguiente del procedimiento según la invención. Se puede realizar la eliminación del

agua por todos los métodos y técnicas conocidos por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, por secado, pase sobre un desecante, destello, extracción mediante solvente, destilación y decantación, o por asociación de al menos dos de estos métodos.

5 Eventualmente, se puede realizar una etapa de purificación final de los diferentes contaminantes por métodos conocidos por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, por extracción con vapor o con nitrógeno o por coalescencia y/o masa de captación. Se puede realizar ventajosamente una etapa de eliminación de los compuestos nitrogenados de dicha base hidrocarbonada obtenida entre la etapa de hidrodesoxigenación según la invención y una etapa eventual de hidroisomerización.

10 Preferentemente, se realiza una etapa de eliminación de los compuestos nitrogenados tras dicha etapa eventual de separación del agua, y preferentemente tras dicha etapa de purificación final.

15 La base hidrocarbonada procedente de la etapa eventual anterior de separación del agua, o preferentemente de dicha etapa de purificación final, contiene generalmente compuestos orgánicos nitrogenados residuales no eliminados durante las reacciones de hidrodesoxigenación del procedimiento según la invención. Dichos compuestos orgánicos nitrogenados residuales son inhibidores de los catalizadores de hidroisomerización, por lo que deben ser eliminados de dicha base hidrocarbonada antes de su paso a una etapa eventual de hidroisomerización. La eliminación de los compuestos orgánicos nitrogenados residuales puede ser realizada por cualquier técnica conocida por el experto en la materia, tal como, por ejemplo, la utilización de masas de captación. Entendemos por masa de captación las alúminas activadas o no, las sílices-alúminas, las zeolitas, los carbones activos y las resinas intercambiadoras de iones. Preferentemente, la etapa de eliminación de los compuestos orgánicos nitrogenados es realizada sobre una resina intercambiadora de iones.

20 Según un modo de realización preferido, se hidroisomeriza una parte al menos de la base hidrocarbonada líquida obtenida como resultado de la etapa de eliminación de los compuestos orgánicos nitrogenados anterior en presencia de un catalizador de hidroisomerización selectiva. Los catalizadores de hidroisomerización utilizados son ventajosamente de tipo bifuncional, es decir, que poseen una función hidro/deshidrogenante y una función hidroisomerizante.

25 Dicho catalizador de hidroisomerización comprende ventajosamente al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como función hidrodeshidrogenante y al menos una criba molecular o un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante.

30 Dicho catalizador de hidroisomerización comprende ventajosamente, o bien al menos un metal noble del grupo VIII, preferentemente seleccionado entre el platino o el paladio, activos en su forma reducida, o bien al menos un metal del grupo VIB, preferentemente seleccionado entre el molibdeno o el tungsteno, en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, preferentemente seleccionado entre el níquel y el cobalto, utilizados preferentemente en su forma sulfurada.

35 En caso de que el catalizador de hidroisomerización comprenda al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido total en metal noble del catalizador de hidroisomerización está ventajosamente comprendido entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto al catalizador acabado, preferiblemente entre el 0,1 y el 4% en peso y muy preferiblemente entre el 0,2 y el 2% en peso.

Preferentemente, el catalizador de hidroisomerización comprende platino o paladio, y preferiblemente el catalizador de hidroisomerización comprende platino.

40 En caso de que el catalizador de hidroisomerización comprenda al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido en metal del grupo VIB del catalizador de hidroisomerización está ventajosamente comprendido, en equivalentes óxido, entre el 5 y el 40% en peso con respecto al catalizador acabado, preferiblemente entre el 10 y el 35% en peso y muy preferiblemente entre el 15 y el 30% en peso, y el contenido en metal del grupo VIII de dicho catalizador está ventajosamente comprendido, en equivalentes óxido, entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al catalizador acabado, preferiblemente entre el 1 y el 8% en peso y muy preferiblemente entre el 1,5 y el 6% en peso.

La función hidro/deshidrogenante metálica puede ser ventajosamente introducida sobre dicho catalizador por cualquier método conocido por el experto en la materia, como por ejemplo el coamasado, la impregnación en seco y la impregnación por intercambio.

50 Según un modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un soporte mineral amorfo como función hidroisomerizante, siendo seleccionado dicho soporte mineral amorfo entre las sílice-alúminas y alúminas siliciadas, y preferiblemente las sílice-alúminas.

Según otro modo de realización preferido, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos una criba

molecular, preferentemente al menos una criba molecular zeolítica y más preferiblemente al menos una criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional, como función hidroisomerizante.

Las cribas moleculares zeolíticas se definen en la clasificación "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 5ª edición revisada, 2001, Elsevier, a la que también se remite la presente solicitud. Las zeolitas se clasifican allí según el tamaño de sus aberturas de poros o canales.

Las cribas moleculares zeolíticas 10 MR monodimensionales presentan poros o canales cuya abertura se define por un anillo de 10 átomos de oxígeno (abertura de 10 MR). Los canales de la criba molecular zeolítica que tienen una abertura de 10 MR son ventajosamente canales monodimensionales no interconectados que desembocan directamente sobre el exterior de dicha zeolita. Las cribas moleculares zeolíticas 10 MR monodimensionales presentes en dicho catalizador de hidroisomerización comprenden ventajosamente silicio y al menos un elemento T seleccionado dentro del grupo formado por el aluminio, el hierro, el galio, el fósforo y el boro, preferentemente el aluminio. Las razones Si/Al de las zeolitas antes descritas son ventajosamente las obtenidas en la síntesis o bien obtenidas tras tratamientos de desaluminación postsíntesis bien conocidos por el experto en la técnica, tales como, y a título no exhaustivo, los tratamientos hidrotérmicos seguidos o no de ataques ácidos, o también los ataques ácidos directos mediante soluciones de ácidos minerales u orgánicos. Están preferentemente, prácticamente en su totalidad, en forma ácida, es decir, que la razón atómica entre el catión de compensación monovalente (por ejemplo el sodio) y el elemento T insertado en la red cristalina del sólido es ventajosamente inferior a 0,1, preferentemente inferior a 0,05 y muy preferiblemente inferior a 0,01. Así, las zeolitas que entran en la composición de dicho catalizador selectivo de hidroisomerización son ventajosamente calcinadas e intercambiadas por al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de amonio para obtener la forma de amonio de las zeolitas, que, una vez calcinada, conduce a la forma ácida de dichas zeolitas.

Dicha criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional de dicho catalizador de hidroisomerización es ventajosamente seleccionada entre las cribas moleculares zeolíticas de tipo estructural TON, tales como la NU-10, FER, tales como la ferrierita, EUO, seleccionadas entre la EU-1 y la ZSM-50, tomadas solas o en mezcla, o las cribas moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, tomadas solas o en mezcla. Preferiblemente, dicha criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional es seleccionada entre las cribas moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 y COK-7, tomadas solas o en mezcla. Aún más preferiblemente, dicha criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional es seleccionada entre las cribas moleculares zeolíticas ZSM-48 y ZBM-30, tomadas solas o en mezcla.

Muy preferiblemente, dicha criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional es la ZBM-30, y, aún más preferiblemente, dicha criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional es la ZBM-30 sintetizada con el estructurante orgánico trietilentetramina.

Preferentemente, el catalizador de hidroisomerización comprende una fase activa metálica constituida por platino y una función hidroisomerizante a base de ZBM-30, y preferiblemente el catalizador de hidroisomerización comprende una fase activa metálica constituida por platino y una función hidroisomerizante a base de ZBM-30 sintetizada con el estructurante orgánico trietilentetramina.

La zeolita ZBM-30 está descrita en la patente EP-A-46.504 y la zeolita COK-7 está descrita en las solicitudes de patente EP 1.702.888 A1 o FR 2.882.744 A1.

La zeolita IZM-1 está descrita en la solicitud de patente FR-A-2.911.866.

Las zeolitas de tipo estructural TON están descritas en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baerlocher, 5ª edición revisada, 2001, Elsevier.

La zeolita de tipo estructural TON está descrita en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types" antes citada, y, en lo que concierne a la zeolita NU-10, en las patentes EP-65.400 y EP-77.624.

La zeolita de tipo estructural FER está descrita en la obra "Atlas of Zeolithe Structure Types", antes citada.

El contenido en criba molecular zeolítica 10 MR monodimensional está ventajosamente comprendido entre el 5 y el 95% en peso, preferentemente entre el 10 y el 90% en peso, más preferiblemente entre el 15 y el 85% en peso y muy preferiblemente entre el 20 y el 80% en peso con respecto al catalizador acabado.

Preferentemente, dicho catalizador de hidroisomerización comprende igualmente un ligante constituido por una matriz mineral porosa. Dicho ligante puede ser ventajosamente utilizado durante la etapa en que se da forma a dicho catalizador de hidroisomerización.

Preferentemente, se da forma con un ligante constituido por una matriz que contiene alúmina, en todas sus formas conocidas por el experto en la materia, y muy preferiblemente con una matriz que contiene alúmina gamma.

5 Se da ventajosamente a los catalizadores de hidroisomerización obtenidos la forma de granos de diferentes formas y dimensiones. Se utilizan, en general, en forma de extrusionados cilíndricos o polilobulados, tales como bilobulados, trilobulados o polilobulados de forma recta o retorcida, pero pueden eventualmente ser fabricados y empleados en forma de polvos triturados, de tabletas, de anillos, de bolas o de ruedas. Se pueden utilizar ventajosamente otras técnicas distintas de la extrusión, tales como la fabricación de pastillas o de grageas.

10 En caso de que el catalizador de hidroisomerización contenga al menos un metal noble, el metal noble contenido en dicho catalizador de hidroisomerización debe ventajosamente ser reducido. Uno de los métodos preferidos para conducir la reducción del metal es el tratamiento bajo hidrógeno a una temperatura comprendida entre 150°C y 650°C y una presión total comprendida entre 1 y 250 bares. Por ejemplo, una reducción consiste en una meseta a 150°C de dos horas, luego una subida de temperatura hasta 450°C a una velocidad de 1°C/min. y después una meseta de dos horas a 450°C; durante toda esta etapa de reducción, el caudal de hidrógeno es de 1.000 normales m<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de catalizador y la presión total se mantiene constante a 1 bar. Se puede considerar ventajosamente cualquier método de reducción *ex-situ*.

15 En la etapa de hidroisomerización, se pone ventajosamente la carga en contacto, en presencia de hidrógeno, con dicho catalizador de hidroisomerización, a temperaturas y presiones operativas que permiten ventajosamente realizar una hidroisomerización de la carga no conversora. Ello significa que la hidroisomerización se efectúa con una conversión de la fracción 150°C<sup>+</sup> en fracción 150°C<sup>-</sup> inferior al 20% en peso, preferiblemente inferior al 10% en peso y muy preferiblemente inferior al 5% en peso.

20 Así, la etapa eventual de hidroisomerización del procedimiento según la invención opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 150 y 500°C, preferentemente entre 150°C y 450°C y muy preferiblemente entre 200 y 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferentemente entre 1 MPa y 10 MPa y muy preferiblemente entre 2 MPa y 9 MPa, a una velocidad volumétrica horaria ventajosamente comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0,2 y 7 h<sup>-1</sup> y muy preferiblemente entre 0,5 y 5 h<sup>-1</sup>, a un caudal de hidrógeno tal que la razón volumétrica hidrógeno/hidrocarburos está ventajosamente comprendida entre 70 y 1.000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de carga, preferentemente entre 100 y 1.000 normales m<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de carga y preferiblemente entre 150 y 1.000 normales m<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de carga.

Preferiblemente, la etapa de hidroisomerización eventual opera a cocorriente.

30 El efluente hidroisomerizado es luego ventajosamente sometido al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, a una o más separaciones. La finalidad de esta etapa es separar los gases del líquido, y especialmente recuperar los gases ricos en hidrógeno que pueden contener igualmente ligeros tales como la fracción C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y al menos una fracción de gasóleo y una fracción de nafta. La valorización de la fracción de nafta no es objeto de la presente invención, pero esta fracción puede ventajosamente ser enviada a una unidad de vapocraqueo o de refinadura catalítica.

Tratamiento y reciclaje de los gases

35 El gas que contiene el hidrógeno que se ha separado durante la etapa de separación eventual del procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención y/o de la etapa eventual de hidroisomerización es, si es necesario, ventajosamente al menos en parte tratado para reducir su contenido en ligeros (C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>).

40 Existe la posibilidad de añadir al gas de reciclaje procedente de la etapa de separación eventual anterior una cierta cantidad de compuestos azufrados, tales como, por ejemplo, el DMDS (disulfuro de dimetilo), que por descomposición térmica produce hidrógeno sulfurado H<sub>2</sub>S. Este dispositivo permite mantener si es necesario el catalizador de hidrotreatmento y/o el catalizador de hidroisomerización en el estado sulfurado. Ventajosamente, la cantidad de compuesto azufrado introducida es tal que el contenido en H<sub>2</sub>S en el gas de reciclaje es al menos de 15 ppm en volumen, preferentemente de al menos un 0,1% en volumen, incluso de al menos un 0,2% en volumen.

45 Se puede introducir el hidrógeno de reciclaje ventajosamente, ya sea con la carga que entra en el procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención y/o en la etapa de hidroisomerización eventual, ya sea en forma de hidrógeno de empape entre los lechos de catalizadores de hidrodeseoxigenación según la invención y/o de hidroisomerización.

Productos obtenidos.

50 El producto proporcionado según este procedimiento está dotado de excelentes características, que hacen de él una base de gasóleo de excelente calidad:

- su contenido en azufre es inferior a 10 ppm en peso;
- su contenido en aromáticos totales es inferior al 5% en peso y el contenido en poliaromáticos es inferior al 2% en peso;

- su índice de cetano es excelente, superior a 55;
- su densidad es inferior a 840 kg/m<sup>3</sup>, y generalmente inferior a 820 kg/m<sup>3</sup>;
- sus propiedades de resistencia en frío son compatibles con las normas en vigor: una temperatura límite de filtrabilidad inferior a -15°C y un punto de turbidez inferior a -5°C.

5 El ejemplo siguiente precisa la invención sin por ello limitar su alcance.

**Ejemplo:**

Hidrodeshidrogenación: Comparación de rendimientos de catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con razones Ni/Mo variables.

10 En un reactor isotérmico y de lecho fijo cargado con 100 mL de catalizador de hidrotratamiento, se introducen 50 mU<sub>h</sub> de aceite de colza prerrefinado con una densidad 920 kg/m<sup>3</sup> que presenta un contenido en azufre inferior a 10 ppm en peso, con un índice de cetano de 35. Se introducen 700 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga en el reactor mantenido a una temperatura de 300°C y a una presión de 5 MPa.

Las principales características de la carga de aceite de colza utilizado en el procedimiento según la invención están indicadas en la Tabla 1.

15 La carga constituida por aceite de colza contiene triglicéridos cuyas cadenas hidrocarbonadas tienen mayoritariamente un número de carbono par. Al ser muy minoritarias las cadenas que contienen un número de carbono impar en la carga inicial (exclusivamente C<sub>17</sub> para este aceite) y la contribución de los productos de transformación de los hidrocarburos de número impar C<sub>17:0</sub> y C<sub>17:1</sub> por las dos rutas de reacción, hidrodeshidrogenación y descarboxilación/descarbonilación, son ignoradas para los cálculos de rendimientos en hidrocarburos pares e impares.

20 Tabla 1

Propiedades de la carga	Valores
Análisis elemental	4
S [ppm en peso]	23
N [ppm en peso]	177
P [ppm en peso]	77,2
C [% en peso]	11,6
H [% en peso]	11,2
O [% en peso]	
Composición en ácido graso (%)	
14:0	0,1
16:0	5,0
16:1	0,3
17:0	0,1
17:1	0,1
18:0	1,5
18:1 trans	<0,1
18:1 cis	60,1
18:2 trans	<0,1

18:2 cis	20,4
18:3 trans	<0,1
18:3 cis	9,6
20:0	0,5
20:1	1,2
22:0	0,3
22:1	0,2
24:0	0,1
24:1	0,2

El catalizador NiMoP1 conforme a la invención y utilizado en el procedimiento según la invención comprende un 0,22% en peso de NiO, un 21% en peso de MoO<sub>3</sub> y un 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una alúmina gamma. El catalizador NiMoP1 presenta una razón atómica Ni/Mo igual a 0,02. El catalizador NiMoP2 conforme a la invención y utilizado en el procedimiento según la invención comprende un 0,54% en peso de NiO, un 21% en peso de MoO<sub>3</sub> y un 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una alúmina gamma. El catalizador NiMoP2 presenta una razón atómica Ni/Mo igual a 0,05. El catalizador NiMoP3 no conforme a la invención y utilizado a título comparativo en el procedimiento según la invención comprende un 21% en peso de MoO<sub>3</sub>, un 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y un 4,35% en peso de NiO disperso sobre el mismo tipo de soporte de alúmina. El catalizador NiMoP3 presenta una razón atómica Ni/Mo igual a 0,4.

En los tres casos, la razón másica Mo/P se mantiene constante.

Los catalizadores soportados son preparados por impregnación en seco de los precursores óxido en solución y luego sulfurados *in-situ*, a una temperatura de 350°C, previamente a la prueba con ayuda de una carga de gasóleo de destilación directa a la que se añade un 2% en peso de disulfuro de dimetilo (DMDS). Tras sulfuración *in situ* en la unidad bajo presión, se envía la carga procedente de una fuente renovable constituida por aceite de colza descrita en la tabla 1 al reactor.

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

El método de preparación de los catalizadores no limita el alcance de la invención.

Los resultados obtenidos para los catalizadores NiMoP1 y NiMoP2 conforme a la invención y NiMoP3 no conforme a la invención están indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

	NiMoP1	NiMoP2	NiMoP3
Razón atómica Ni/Mo	0,02	0,05	0,4
Condiciones operativas			
Temperatura [°C]	300	300	300
Presión [MPa]	5	5	5
H <sub>2</sub> /carga [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	700	700	700
Contenido en azufre [ppm en peso]	50	50	50
Resultados			
Conversión total de la carga [% en peso]	100	100	100

Rendimiento en productos desoxigenados [% en peso]	100	100	100
Selectividad HDO** [HC pares*, % en peso]	96,8	92,8	82
Selectividad Descarb.** [HC impares*, % en peso]	3,2	7,2	18
HC pares/HC impares [% en peso/% en peso]	30	13	4,6
* Rendimientos en HC pares = hidrocarburos C <sub>14</sub> -C <sub>24</sub> , Rendimientos en HC impares = hidrocarburos C <sub>15</sub> -C <sub>23</sub>			
** Selectividad con respecto a los efluentes parafínicos producidos			

5 Constatamos que, en las mismas condiciones de reacción y para una conversión total del aceite de colza, la utilización de los catalizadores NiMoP1 y NiMoP2 conforme a la invención da lugar, por lo tanto, de manera muy selectiva a la formación de más de un 90% en peso de hidrocarburos (C<sub>14</sub> a C<sub>24</sub>) que tienen un número de átomos de carbono par y a menos de un 10% en peso de hidrocarburos (C<sub>15</sub>-C<sub>23</sub>) que tienen un número de átomos de carbono impar.

10 Así, los catalizadores NiMoP1 y NiMoP2 conforme a la invención, es decir, que presentan una razón atómica Ni/Mo estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, no sólo permiten una desoxigenación total (rendimiento en productos desoxigenados = 100%), sino que permiten también mantener una selectividad de reacción para las reacciones de hidrodeseoxigenación elevada (respectivamente, una selectividad, es decir, una conversión de la carga por hidrodeseoxigenación, del 96,8% y del 92,8% para NiMoP1 y NiMoP2) y de este modo limitar la conversión de la carga por descarboxilación/descarbonilación, es decir, una selectividad de reacción para las reacciones de descarboxilación/descarbonilación, al 3,2% y al 7,2%, respectivamente, para NiMoP1 y NiMoP2.

15 Esto implica, por lo tanto, por una parte la producción de parafinas de número de carbonos más elevado, y por otra una limitación muy fuerte de la formación de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>).

Los rendimientos máxicos indicados son obtenidos por análisis cromatográfico en fase gaseosa de los efluentes líquidos de reacción valorizables en carburante, de un modo conocido por el experto en la materia.

Separación del efluente procedente de la etapa de hidrodeseoxigenación.

20 Se separa la totalidad del efluente hidrotratado resultante del procedimiento de hidrodeseoxigenación según la invención para recuperar los gases ricos en hidrógeno y una base de gasóleo líquida.

Hidroisomerización del efluente hidrodeseoxigenado resultante de la etapa de separación sobre un catalizador de hidroisomerización

25 El catalizador de hidroisomerización es un catalizador que contiene un metal noble y una zeolita 10 MR monodimensional ZBM-30. Se obtiene este catalizador según el modo operativo que se describe a continuación. Se sintetiza la zeolita ZBM-30 según la patente de BASF EP-A-46.504 con el estructurante orgánico trietilentetramina. Se somete la zeolita ZBM-30 bruta de síntesis a una calcinación a 550°C bajo flujo de aire seco durante 12 horas. La zeolita H-ZBM-30 (forma ácida) así obtenida posee una razón Si/Al de 45. Se amasa la zeolita con un gel de alúmina de tipo SB3 suministrado por la sociedad Condéa-Sasol. Se extruye entonces la pasta amasada a través de una hilera de 1.4 mm de diámetro. Se calcan los extrusionados así obtenidos a 500°C durante 2 horas bajo aire. El contenido ponderal en H-ZBM-30 es del 20% en peso. A continuación, se someten los extrusionados de soporte a una etapa de impregnación en seco mediante una solución acuosa de la sal de platino Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, 2OH<sup>-</sup>, sufren luego una etapa de maduración en madurador de agua durante 24 horas a temperatura ambiente y se calcan después durante dos horas bajo aire seco en lecho atravesado a 500°C (rampa de subida de temperatura de 5°C/min.). El contenido ponderal en platino del catalizador acabado tras la calcinación es del 0.48%.

35 Se hidroisomeriza el efluente obtenido tras hidrodeseoxigenación del aceite de colza en presencia del catalizador NiMoP1 (conforme a la invención) con hidrógeno perdido (es decir, no reciclado) sobre el catalizador C1 en un reactor de hidroisomerización en las condiciones operativas siguientes:

- WH (volumen de carga 1 volumen de catalizador/hora) = 1 h<sup>-1</sup>

- presión total de trabajo: 50 bares

40 - razón hidrógeno/carga: 700 normales litros/litro

Se ajusta la temperatura para tener una conversión de la fracción 150°C<sup>+</sup> en fracción 150°C<sup>-</sup> inferior al 5% en peso durante la hidroisomerización. Antes de la prueba, el catalizador sufre una etapa de reducción en las condiciones

operativas siguientes:

- caudal de hidrógeno: 1.600 normales litros por hora y por litro de catalizador
- subida de temperatura ambiente a 120°C: 10°C/min.
- meseta de una hora a 120°C
- subida de 120°C a 450°C a 5°C/min.
- meseta de dos horas a 450°C
- presión: 1 bar

5

Se caracteriza a continuación el efluente hidroisomerizado. En la Tabla 3 se indican los rendimientos y las propiedades carburantes.

10

Tabla 3

Rendimiento (% en peso)	Características del producto (T = 350°C, P = 50 bares, H <sub>2</sub> /HC = 700 NUL)
Rendimiento fracción C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> [% en peso]	3
Rendimiento fracción 150°C <sup>-</sup> [% en peso]	15
Rendimiento fracción 150°C <sup>+</sup> (Diésel) [% en peso]	85
Índice de cetano (ASTM D613)	75
Temperatura límite de filtrabilidad (°C)	-15

El procedimiento según la invención permite, pues, la obtención de una base de gasóleo de excelente calidad correspondiente a las especificaciones en vigor.

15

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrodeshidrogenación de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos, o de aceites de algas o de pescado, con conversión por descarboxilación/descarbonilación limitada a a lo sumo el 10%, que utiliza un catalizador másico o soportado que comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno y por al menos un elemento del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto, estando dichos elementos en forma de sulfuro y siendo la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB estrictamente superior a 0 e inferior a 0,095, realizándose dicho procedimiento a una temperatura comprendida entre 120 y 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la razón hidrógeno/carga esté comprendida entre 50 y 3.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la fase activa de dicho catalizador está constituida por al menos un elemento del grupo VIB, siendo dicho elemento del grupo VIB el molibdeno, y por al menos un elemento del grupo VIII, siendo dicho elemento del grupo VIII el níquel.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB está comprendida entre 0,01 y 0,08.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB está comprendida entre 0,01 y 0,05.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual la razón atómica del metal (o metales) del grupo VIII con respecto al metal (o metales) del grupo VIB está comprendida entre 0,01 y 0,03.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la razón atómica Ni/Mo está comprendida entre 0,01 y 0,03.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el contenido en óxido de elemento del grupo VIB está comprendido entre el 1% y el 30% en peso con respecto a la masa total del catalizador y el contenido en óxido de elemento del grupo VIII es estrictamente superior al 0% e inferior al 1,5% en peso de óxido con respecto a la masa total del catalizador.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual dicho catalizador tiene un contenido en fósforo estrictamente superior al 1% e inferior al 8% en peso de óxido P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto a la masa total del catalizador.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la conversión por descarboxilación/descarbonilación de la carga procedente de fuentes renovables se limita a a lo sumo el 4%.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 9, donde dicho procedimiento es llevado a cabo en lecho fijo.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 9, donde dicho procedimiento es llevado a cabo en lecho burbujeante.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el efluente procedente de la hidrodeshidrogenación es sometido a al menos una etapa de separación, y preferentemente una etapa de separación gas/líquido y de separación del agua y de al menos una base hidrocarbonada líquida.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el cual se lleva a cabo una etapa de eliminación de los compuestos nitrogenados de dicha base hidrocarbonada líquida tras dicha etapa eventual de separación del agua.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual una parte al menos de la base hidrocarbonada líquida obtenida como resultado de la etapa de eliminación de los compuestos orgánicos nitrogenados es hidroisomerizada en presencia de un catalizador de hidroisomerización.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual dicho catalizador de hidroisomerización comprende una fase activa metálica constituida por platino y una función hidroisomerizante a base de ZBM-30.