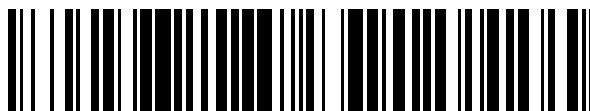


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 691**

51 Int. Cl.:
C10G 50/00 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/78 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 49/00 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08290954 .0**
96 Fecha de presentación: **09.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2055382**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Utilización de un catalizador a base de IM-5 para la transformación de alcoholes con al menos dos átomos de carbono en una base para combustibles diesel**

30 Prioridad:
22.10.2007 FR 0707370

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

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

72 Inventor/es:
**Guillon, Emmanuelle;
Maury, Sylvie y
Cadran, Nicolas**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 388 691 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

Utilización de un catalizador a base de IM-5 para la transformación de alcoholes con al menos dos átomos de carbono en una base para combustibles diesel

5

Campo de la invención

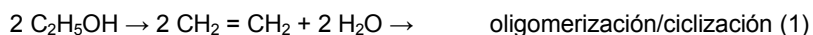
La presente invención se refiere a la transformación de alcoholes con al menos 2 átomos de carbono en una base para combustible diesel. Se refiere, de manera más particular, a un procedimiento catalítico de transformación del etanol, puro o conteniendo agua, en una base para combustible diesel.

10

Antecedentes de la invención

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

15



(aromáticos, parafinas, olefinas, etc.).

20

La reacción de transformación del etanol para producir unos hidrocarburos se ha estudiado principalmente en la zeolita ZSM-5. Siendo el objetivo principal producir unos efluentes de tipo gasolina, ningún autor se ha dedicado a optimizar el rendimiento en hidrocarburos líquidos con un punto de ebullición superior a 150 °C, es decir unos hidrocarburos recuperables en la fracción de gasóleo. Las patentes de la técnica anterior mencionan catalizadores zeolíticos principalmente a base de ZSM-5 que llevan a unos efluentes principalmente aromáticos. Por otra parte, numerosas patentes se refieren, de manera preferente, a la conversión del metanol. La patente US 3 899 544 describe un procedimiento de transformación de alcoholes y/o de éteres sobre catalizadores zeolíticos, en particular ZSM-5. La patente US 4 621 164 describe un procedimiento de conversión del etanol para la producción de bases para gasolina. El documento US 6 372 949 describe un procedimiento de una etapa que utiliza un catalizador compuesto que comprende una zeolita monodimensional 10 MR (seleccionada dentro del grupo formado por la ZSM 22, ZSM 23, ZSM 35, ZSM 48, ZSM 57 y ferrierita), sola o mezclada con una zeolita multidimensional que tiene unos tamaños de poro medios (en particular la ZSM-5), lo que permite modificar el rendimiento en destilados.

25

30

Un objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención es transformar unas cargas constituidas por alcoholes con al menos 2 átomos de carbono, mayoritariamente en unas bases para hidrocarburos que se pueden recuperar en el "pool diesel" en una o en dos etapas reactivas.

35

Se denomina por lo común "pool diesel" al conjunto de los hidrocarburos cuyo punto de ebullición varía entre 150 °C y 370 °C. El experto en la materia sabe que el gasóleo se caracteriza esencialmente por su volatilidad y por su índice de cetano. Es sabido también que el índice de cetano se ve favorecido por la presencia de hidrocarburos lineales con una baja tasa de ramificación, se ve perjudicado por la presencia de aromáticos y de cadenas muy ramificadas, y por último se ve muy perjudicado por la presencia de hidrocarburos que contienen varios núcleos aromáticos, eventualmente adyacentes, como por ejemplo el naftaleno.

40

Los trabajos de investigación realizados por el solicitante sobre numerosas zeolitas y sólidos microporosos cristalizados le han llevado a descubrir, de manera inesperada, que un catalizador que contiene al menos una zeolita IM-5 permite alcanzar una actividad catalítica y unas selectividades en gasóleo claramente mejoradas con respecto a los catalizadores que contienen las zeolitas habituales de la técnica anterior.

45

Objeto de la invención

50

De manera más precisa, la invención tiene por objeto un procedimiento de transformación de una carga constituida por alcoholes con al menos 2 átomos de carbono en una base para combustible diesel, que se caracteriza porque este comprende: - una etapa reactiva a) de puesta en contacto de la carga que hay que tratar con un catalizador que comprende al menos una matriz de tipo óxido y al menos una zeolita IM-5, y una fase metálica que comprende únicamente níquel, que produce una fase gaseosa, una fase líquida orgánica y una fase líquida acuosa.

55

Descripción detallada de la invención

La invención describe un procedimiento de transformación de una carga constituida por alcoholes, con al menos 2 átomos de carbono, en una base para combustible diesel. El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de transformación de una carga constituida por alcoholes con al menos 2 átomos de carbono, dicha carga siendo de preferencia el etanol. Dicha carga se puede obtener eventualmente de la biomasa.

60

La carga del procedimiento de acuerdo con la invención contiene, de preferencia, alcohol y una cantidad variable de agua, la proporción de alcohol y, de preferencia, de etanol siendo de preferencia superior a un 40 % en masa y de

65

manera preferente superior a un 90 % en masa.

De acuerdo con la invención, la etapa reactiva a) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en una única etapa o en dos etapas.

5 En el caso de que la etapa reactiva a) del procedimiento de acuerdo con la invención se realice en un única etapa, dicha etapa reactiva a) opera a una temperatura comprendida entre 250 y 450 °C y, de preferencia, comprendida entre 300 y 400 °C, a una presión comprendida entre 20 y 100 bar, de preferencia comprendida entre 20 y 60 bar, con una velocidad ponderal por hora (peso de la carga por peso del catalizador y por hora) comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹, de preferencia comprendida entre 0,5 y 3 h⁻¹.

De preferencia, el procedimiento comprende también una etapa de separación b) de dicha fase gaseosa, dicha fase líquida orgánica y dicha fase líquida acuosa, resultantes de la etapa reactiva a).

15 Dicha etapa reactiva b) de separación se realiza de manera ventajosa en unas condiciones conocidas por el experto en la materia.

De preferencia, la fase líquida orgánica resultante de la etapa de separación b) experimenta una etapa de hidrogenación en la cual dicha fase líquida orgánica se pone en contacto con un catalizador clásico de hidrogenación en unas condiciones de hidrogenación conocidas por el experto en la materia.

En el caso de que la etapa reactiva a) del procedimiento de acuerdo con la invención se realice en dos etapas, las dos etapas son las siguientes:

25 – una primera etapa reactiva de deshidratación 1) de puesta en contacto de la carga que hay que tratar con un catalizador de deshidratación, que produce una fase gaseosa, una fase líquida a 25 °C mayoritariamente compuesta de agua,;

– una segunda etapa reactiva de oligomerización 2) de puesta en contacto de dicha fase gaseosa, resultante de la primera etapa reactiva a), con un catalizador que comprende al menos una matriz de tipo óxido y al menos una zeolita IM-5, que produce una fase líquida orgánica.

De preferencia, se lleva a cabo una etapa de separación b) entre dicha primera etapa reactiva de deshidratación 1) y dicha segunda etapa reactiva de oligomerización 2), en la cual el agua que contiene la fase líquida resultante de dicha primera etapa reactiva se separa de dicha fase gaseosa.

35 De acuerdo con la invención, dicha primera etapa reactiva de deshidratación 1) opera a una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C, de preferencia comprendida entre 300 y 400 °C, a una presión comprendida entre 1 y 50 bar, de preferencia comprendida entre 1 y 20 bar, con una velocidad ponderal por hora (peso de la carga por peso del catalizador y por hora) comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹, de preferencia comprendida entre 0,5 y 5 h⁻¹.

40 Los catalizadores de deshidratación que se utilizan en la primera etapa reactiva de deshidratación 1) son unos catalizadores que el experto en la materia conoce y que se utilizan de forma habitualmente, como por ejemplo los catalizadores a base de zeolitas, a base de óxidos metálicos de tipo Al₂O₃ o TiO₂, o a base de ácidos minerales como, por ejemplo, el ácido fosfórico o los heteropoliácidos. De preferencia, dichos catalizadores de deshidratación son de tipo alúmico y de manera más preferente, dichos catalizados se seleccionan entre las alúminas eta y gamma.

45 De acuerdo con la invención, dicha segunda etapa reactiva de oligomerización 2) opera a una temperatura comprendida entre 250 y 450 °C, y de preferencia comprendida entre 300 y 400 °C, a una presión comprendida entre 20 y 100 bar, de preferencia comprendida entre 20 y 60 bar, con una velocidad ponderal por hora (peso de la carga por peso del catalizador y por hora) comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹, de preferencia comprendida entre 0,5 y 3 h⁻¹.

De preferencia, la fase líquida orgánica resultante de la segunda etapa reactiva de oligomerización b) experimenta una etapa de hidrogenación en la cual dicha fase líquida orgánica se pone en contacto con un catalizador clásico de hidrogenación en unas condiciones de hidrogenación que el experto en la materia conoce.

55 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en cualquier tipo de reactor habitual para el experto en la materia. Dicho procedimiento se puede realizar de manera ventajosa en lecho fijo, móvil o lecho fluidificado y, de preferencia, en lecho fijo.

60 En el caso de que la etapa reactiva a) del procedimiento de acuerdo con la invención se realice de manera ventajosa en una única etapa, el efluente resultante de dicha etapa reactiva a) se introduce de manera ventajosa en un dispositivo de separación (etapa b) que permite la separación trifásica de una fase gaseosa constituida en particular por etileno, de una fase líquida orgánica (gasolina y gasóleo) y de un líquido acuoso (agua, etanol que no ha reaccionado, hidrocarburos solubilizados). La temperatura del separador se selecciona por lo general de tal modo que se recupere al menos un 80 % de la fracción de gasóleo que se produce en la reacción. Esta puede ser, por ejemplo, entre 60 y 200 °C, para una presión de alrededor de 30 bar.

En el caso en el que la etapa reactiva a) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en dos etapas, se puede utilizar de manera ventajosa uno o varios reactores. En el caso de que se utilice de manera ventajosa un único reactor, este puede estar formado por uno o varios lechos fijos, o por uno o varios lechos móviles. Se puede instalar de manera ventajosa un separador entre el reactor que lleva a cabo dicha primera etapa reactiva de deshidratación a), es decir la transformación del alcohol en hidrocarburos ligeros (mayoritariamente etileno) y el reactor que lleva a cabo dicha segunda etapa reactiva de oligomerización b), es decir la transformación de estos hidrocarburos en compuestos más pesados.

La fase acuosa en la salida del separador está constituida en su mayoría por agua y por hidrocarburos solubilizados.

Características del catalizador

El catalizador que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende:

- al menos una zeolita IM-5;
- al menos una matriz de tipo óxido también denominada ligante;
- y una fase metálica que comprende únicamente níquel.

El catalizador también contiene eventualmente un metal alcalino seleccionado entre el potasio y el sodio.

Características de la zeolita

De acuerdo con la invención, dicho catalizador comprende al menos una zeolita IM-5.

Dicha zeolita IM-5 utilizada en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se describe en la patente FR 2 754 809. Es una zeolita con unos poros medios (10 MR, bidimensional), tal y como se describe en Science, vol. 315, 23 de febrero de 2007. La invención también comprende cualquier zeolita con la misma estructura que la de la zeolita IM-5.

La composición química de la estructura zeolítica IM-5 se expresa de manera ventajosa sobre una base anhidra, en términos de relaciones molares de óxidos, mediante la fórmula:



donde m es igual o inferior a 10,
p está comprendido entre 0 (excluido) y 20,
R representa uno o varios cationes de valencia n,
X es el silicio y/o el germanio, de preferencia el silicio,
Y se selecciona dentro del grupo formado por los elementos siguientes: el aluminio, el hierro, el galio, el boro, el titanio, de preferencia Y es el aluminio o el hierro.

La zeolita IM-5 en su forma hidrógeno, designada H-IM-5, se obtiene de manera ventajosa mediante calcinación (calcinationes) y/o intercambio(s) iónico(s), tal y como se explica a continuación.

La zeolita IM-5 que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente se puede utilizar de manera ventajosa en su "forma bruta de síntesis", así como en las formas que se obtienen mediante calcinación y/o intercambio de iones. La expresión "en su forma bruta de síntesis" designa el producto que se obtiene de manera ventajosa mediante síntesis y mediante lavado. En su "forma bruta de síntesis" la zeolita IM-5 puede comprender de manera ventajosa un catión de metal M alcalino, seleccionado dentro del grupo formado por el sodio y/o el potasio, y puede comprender de manera ventajosa unos cationes orgánicos nitrogenados como los que se describen a continuación o sus productos de descomposición, o también sus precursores. Estos cationes orgánicos nitrogenados se designan en este documento con la letra Q, que incluye también los productos de descomposición y los precursores de dichos cationes orgánicos nitrogenados.

Las formas calcinadas de la zeolita IM-5 que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención no contienen de manera ventajosa ningún compuesto orgánico nitrogenado, o lo hacen en una cantidad menor que la "forma bruta de síntesis", en la medida en que la sustancia orgánica se elimina en mayor parte, por lo general mediante un tratamiento térmico que consiste en quemar la sustancia orgánica en presencia de aire.

La zeolita bruta de síntesis calcinada se puede someter a un intercambio iónico (NH₄⁺), y a continuación a una calcinación, esta etapa permitiendo obtener la forma hidrógeno, es decir la forma ácida, denominada H-IM-5.

La zeolita IM-5 que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se encuentra de manera ventajosa, al menos en parte, en su forma ácida (tal y como se ha definido con anterioridad) o NH₄⁺, de preferencia al menos en parte en forma ácida.

La zeolita IM-5 que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se encuentra de manera ventajosa, al menos en parte y de preferencia prácticamente en su totalidad, en su forma ácida o parcialmente intercambiada con unos cationes metálicos, por ejemplo unos cationes de metales alcalinos o alcalino-terrosos.

- 5 Las zeolitas IM-5 utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se utilizan entonces de manera ventajosa con las cantidades de silicio y aluminio que se obtienen en la síntesis.

También se puede utilizar de manera ventajosa la zeolita IM-5 desaluminada en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, dicha zeolita IM-5 desaluminada describiéndose en la solicitud de patente FR-2 758 810. Dicha
10 zeolita IM-5 desaluminada que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención presenta una relación Si/Al atómica global superior a 5, de preferencia superior a 10.

Cuando está incluida en el catalizador que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, la zeolita IM-5 se encuentra de manera ventajosa, al menos en parte y de preferencia prácticamente en su totalidad, en su forma ácida. La relación atómica M/Al (donde M es el catión alcalino de sodio o potasio) es por lo general de
15 manera ventajosa inferior a 0,45, y de preferencia inferior a 0,30, y de manera aun más preferente inferior a 0,15.

Para preparar la zeolita IM-5 desaluminada que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar de manera ventajosa al menos dos métodos de desaluminación, a partir de la zeolita IM-5 bruta de
20 síntesis que comprende un estructurante orgánico. Estos se describen a continuación. Pero también se puede utilizar cualquier otro método habitual para el experto en la materia.

Un primer método de desaluminación denominado de ataque ácido directo comprende de manera ventajosa una primera etapa de calcinación con un flujo de aire seco, a una temperatura por lo general comprendida entre
25 alrededor de 450 y 550 °C, que tiene como objetivo eliminar el estructurante orgánico presente en la microporosidad de la zeolita, seguida de una segunda etapa de tratamiento con una solución acuosa de un ácido mineral como, por ejemplo HNO₃ o HCl, u orgánico como CH₃CO₂H. Esta segunda etapa se puede repetir de manera ventajosa tantas veces como sea necesario con el fin de obtener el nivel de desaluminación deseado. Entre estas dos etapas, se pueden realizar de manera más ventajosa uno o varios intercambios iónicos con al menos una solución NH₄NO₃, de tal modo que se elimine al menos en parte, de preferencia prácticamente en su totalidad, el catión alcalino, en particular el sodio. Del mismo modo, al final del tratamiento de desaluminación con ataque ácido directo, se pueden realizar eventualmente uno o varios intercambios iónicos con al menos una solución NH₄NO₃, de tal modo que se eliminen los cationes alcalinos residuales y en particular el sodio.
30

35 Para conseguir la relación Si/Al deseada, es necesario seleccionar bien las condiciones operativas; desde este punto de vista, los parámetros más críticos son la temperatura de tratamiento con la solución acuosa de ácido, la concentración de dicho ácido, la clase de dicho ácido, la relación entre la cantidad de solución ácida y la masa de zeolita tratada, la duración del tratamiento y el número de tratamientos realizados.

40 Un segundo método denominado de tratamiento térmico (en particular con vapor de agua o "steaming") + ataque ácido comprende de manera ventajosa, en una primera etapa, la calcinación con flujo de aire seco, a una temperatura por lo general comprendida entre alrededor de 450 y 550 °C, que tiene como objetivo eliminar el estructurante orgánico encerrado en la microporosidad de la zeolita. A continuación el sólido que se obtiene de este modo se somete de manera ventajosa a uno o varios intercambios iónicos con al menos una solución NH₄NO₃, de tal modo que se elimine, al menos en parte, de preferencia prácticamente en su totalidad, el catión alcalino, en particular el sodio, presente en posición catiónica en la zeolita.
45

La zeolita que se obtiene de este modo se somete de manera ventajosa a, al menos, un ciclo de desaluminación de la estructura, que comprende al menos un tratamiento térmico realizado, eventualmente y de preferencia, en presencia de vapor de agua, a una temperatura por lo general comprendida entre 550 y 900 °C, y eventualmente seguida de al menos un ataque ácido con una solución acuosa de un ácido mineral u orgánico. Las condiciones de calcinación en presencia de vapor de agua (temperatura, presión de vapor de agua y duración del tratamiento) así como las condiciones de ataque ácido pos-calcinación (duración del ataque, concentración del ácido, clase del ácido utilizado y la relación entre el volumen de ácido y la masa de zeolita) se adaptan de manera ventajosa de tal modo que se obtenga el nivel de desaluminación deseado. Con el mismo objetivo, también se puede jugar de manera ventajosa con el número de ciclos de tratamiento térmico-ataque ácido que se realizan.
50
55

El ciclo de desaluminación de la estructura, que comprende al menos una etapa de tratamiento térmico realizado, eventualmente y de preferencia, en presencia de vapor de agua y al menos una etapa de ataque en un medio ácido de la zeolita IM-5, se puede repetir de manera ventajosa tantas veces como sea necesario para obtener la zeolita IM-5 desaluminada que tiene las características deseadas. Del mismo modo, a continuación del tratamiento térmico realizado, eventualmente y de preferencia en presencia de vapor de agua, se pueden realizar de manera ventajosa varios ataques ácidos sucesivos, con unas soluciones de ácido en concentraciones diferentes.
60

65 Una variante de este segundo método de calcinación puede consistir de manera ventajosa en realizar el tratamiento térmico de la zeolita IM-5 que contiene el estructurante orgánico, a una temperatura por lo general comprendida

entre 550 y 850 °C, eventualmente y de preferencia en presencia de vapor de agua. En este caso las etapas de calcinación del estructurante orgánico y de desaluminación de la estructura se realizan, de manera ventajosa, de forma simultánea. A continuación, la zeolita se trata eventualmente con al menos una solución acuosa de un ácido mineral (por ejemplo de HNO₃ o de HCl) u orgánico (CH₃CO₂H, por ejemplo). Por último, el sólido que se obtiene de este modo se puede someter eventualmente a, al menos, un intercambio iónico con al menos una solución NH₄NO₃, de tal modo que se elimine prácticamente cualquier catión alcalino, en particular el sodio, presente en posición catiónica en la zeolita.

La zeolita IM-5 se utiliza entonces de manera ventajosa con la relación Si/Al obtenida después de la desaluminación.

De acuerdo con la invención, dicho catalizador comprende también al menos una matriz de tipo óxido también denominada ligante. Se entiende por matriz de acuerdo con la invención una matriz amorfa o mal cristalizada. Dicha matriz se selecciona de manera ventajosa entre los elementos del grupo formado por las arcillas (como, por ejemplo, las arcillas naturales como el caolín o la bentonita), la magnesia, las alúminas, las sílices, las sílice-alúminas, los aluminatos, el óxido de titanio, el óxido de boro, la zirconia, los fosfatos de aluminio, los fosfatos de titanio, los fosfatos de zirconio, y el carbón. De preferencia, dicha matriz se selecciona entre los elementos del grupo formado por las alúminas y las arcillas, de manera más preferente dicha matriz se selecciona entre las alúminas, y de manera aun más preferente dicha matriz es la alúmina gamma.

El catalizador que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende una fase metálica que comprende únicamente níquel.

Dicho catalizador que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende de manera ventajosa en % en peso con relación a la masa total del catalizador:

- entre un 1 y un 95 %, y de preferencia entre un 20 y un 80 % de zeolita IM-5;
- entre un 5 y un 99 %, y de preferencia entre un 20 y un 80 % de, al menos, una matriz;
- entre un 0 y un 10 %, y de preferencia entre un 0 y un 3 % del elemento del grupo VIII, níquel.

El metal del grupo VIII del catalizador que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede estar presente en su totalidad o en parte en su forma metálica y/o de óxido.

Procedimiento de preparación del catalizador

El catalizador que se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede preparar de manera ventajosa mediante cualquiera de los métodos que el experto en la materia conoce. De manera ventajosa, se obtiene mediante la mezcla de la matriz y de la zeolita, y a continuación se conforma la mezcla. El metal se introduce durante la mezcla, o de manera preferente después del conformado. Al conformado le sigue de manera ventajosa una calcinación y el elemento metálico se introduce de manera ventajosa antes o después de esta calcinación. La preparación se termina de manera ventajosa con una calcinación a una temperatura de entre 250 y 600 °C. Uno de los métodos preferentes de acuerdo con la presente invención consiste de manera ventajosa en amasar el polvo de zeolita IM-5 en un gel húmedo de alúmina durante unas decenas de minutos, y a continuación en pasar la pasta que se obtiene de este modo a través de una boquilla para formar unos extruidos con un diámetro comprendido entre 0,4 y 4 mm.

El metal de la función metálica garantizada únicamente por el níquel se puede introducir de manera ventajosa, en parte solamente o en su totalidad, en el momento del amasado de la zeolita, es decir la zeolita IM-5, con el gel de óxido seleccionado como matriz.

Dicho metal se puede introducir de manera ventajosa mediante una o varias operaciones de intercambio iónico sobre el soporte calcinado constituido por una zeolita IM-5, dispersada en la matriz seleccionada, por medio de soluciones que contienen las sales precursoras de los metales seleccionados.

Dicho metal se puede introducir de manera ventajosa mediante una o varias operaciones de impregnación del soporte conformado y calcinado, mediante una solución que contiene al menos un precursor de al menos un óxido de al menos dicho metal.

La impregnación de dicha matriz se realiza, de manera ventajosa, mediante el método de impregnación denominado "en seco" que conoce bien el experto en la materia. La impregnación se puede realizar de manera ventajosa en una única etapa con una solución que contiene el conjunto de los elementos que constituyen el catalizador final.

Para terminar la preparación del catalizador, se deja de manera ventajosa reposar el sólido húmedo en una atmósfera húmeda a una temperatura comprendida entre 10 y 80 °C, a continuación se seca el sólido húmedo que se obtiene a una temperatura comprendida entre 60 y 150 °C, y por último se calina el sólido que se obtiene a una temperatura comprendida entre 150 y 800 °C.

Las fuentes del elemento del grupo VIII que se pueden utilizar las conoce bien el experto en la materia. Por ejemplo, se utiliza el nitrato de níquel, los sulfatos, los fosfatos, los halogenuros, por ejemplo, los cloruros, bromuros y fluoruros, y los carboxilatos, como por ejemplo los acetatos y los carbonatos.

5 Los catalizadores que se obtienen mediante el procedimiento de preparación que se han descrito con anterioridad se conforman de manera ventajosa en forma de granos con diferentes formas y tamaños. Se utilizan en general en forma de extruidos cilíndricos o polilobulados, como bilobulados, trilobulados, polilobulados con forma recta o entrelazada, pero también se pueden fabricar y emplear eventualmente en forma de polvo machacado, de pastillas, de anillos, de bolas, de discos, de esferas.

10

Ejemplo 1: Preparación de una zeolita Z1 a base de zeolita IM-5

15 La zeolita IM-5 que se utiliza en este ejemplo es la de la preparación que se describe en el ejemplo 1 de la patente FR 2 754 809. El producto que se obtiene se calcina con nitrógeno durante 24 horas a 550 °C; a esta etapa le sigue de manera inmediata una segunda calcinación con aire a 450 °C, durante 24 horas. La sustancia que se obtiene se ha puesto a continuación en contacto durante 2 horas a temperatura ambiente con una solución acuosa en 1 mol de cloruro de amonio, utilizando 50 ml de solución por gramo de producto calcinado sólido. A continuación la sustancia se ha filtrado, se ha lavado con agua permutada y se ha secado a 110 °C. Este tratamiento se ha repetido 3 veces. A continuación se ha calcinado la sustancia con aire durante 24 horas, a 550 °C. De este modo se obtiene la zeolita Z1.

20

Ejemplo 2A: Preparación de una zeolita Z2 a base de zeolita e incorporación del níquel en una zeolita IM-5

25 La zeolita IM-5 que se ha utiliza es la que se describe en el ejemplo 1. El método de incorporación del metal seleccionado en los ejemplos 2A y 2B es una impregnación en seco. Se somete a una etapa de impregnación en seco con una solución acuosa de nitrato de níquel. La zeolita se seca a continuación a 110 °C durante 18 horas y a continuación se calcina con aire durante 12 horas a 550 °C. El contenido en peso de níquel del catalizador Z2 que se obtiene de este modo es de un 0,23 %.

30

Ejemplo 2B (comparativo): Preparación de una zeolita Z3 a base de zeolita e incorporación del cromo en una zeolita IM-5

35 La zeolita IM-5 que se ha utilizado es la que se describe en el ejemplo 1. Se somete a una etapa de impregnación en seco con una solución acuosa de nitrato de cromo. La zeolita se seca a continuación a 110 °C durante 18 horas y a continuación se calcina con aire durante 12 horas a 550 °C. El contenido en peso de cromo del catalizador Z3 que se obtiene de este modo es de un 0,23 %.

40

Ejemplo 3: Conformado de los catalizadores C1, C2 y C3

40 Los catalizadores C1 comparativo, C2 de acuerdo con la invención, C3 comparativo se preparan respectivamente a partir de las zeolitas Z1, Z2 y Z3.

45 La zeolita se amasa con un gel de alúmina de tipo SB3 proporcionado por la empresa Sasol. La pasta amasada se extrude a continuación a través de una boquilla con un diámetro de 1,4 mm. Los extruidos que se obtienen de este modo se calcinan a 500 °C durante 2 horas con aire. El contenido en peso de zeolita es de un 60 % en peso.

50

Ejemplo 4: ensayo catalítico de acuerdo con la invención - comparación de diferentes composiciones del IM-5

50 Se carga una unidad piloto en un lecho fijo cruzado con 15 g de catalizador C₁, C₂ o C₃. Antes del ensayo catalítico, se ha procedido a la activación del catalizador a 550 °C con aire durante 2 h. Esta activación consiste en una calcinación que busca la combustión de las trazas de aceite o de grasa, y el secado del catalizador antes de su utilización. Se inyectan 18 g/h de etanol en el catalizador, con una dilución con nitrógeno (nitrógeno de entrada y de salida eliminado del cálculo de balance) de 20 NI/h. En la salida del reactor, se procede a la separación de la fase de gas, de la fase líquida orgánica y de la fase líquida acuosa. Las condiciones de reacción que se utilizan son las siguientes: una temperatura de 350 °C, el reactor siendo térmico, y una presión de 3 MPa.

55

Tabla 2: Comparación de la actividad de diferentes zeolitas IM-5 modificadas mediante la introducción de metales

Zeolita	C1 (IM-5)	C2 (IM-5/Ni)	C3 (IM-5/Cr)
Si/Al	15,5	15,5	15,5

Condiciones			
T (°C)	350	350	350
P (bar)	30	30	30
vph (h ⁻¹)	1,2	1,2	1,2
Tiempo de reacción (h)	9	9	9
Conversión etanol			
	99,5 %	99,5 %	99,7%
Distribución de los productos (% en peso)			
gas	22,1 %	18,6 %	18,3 %
líquido (bp < 150 °C)	25,0 %	24,3 %	26,8 %
líquido (bp > 150 °C)	53,9 %	56,1 %	54,9 %
Relación másica Aromáticos/Olefinas			
	1,05	0,78	0,85

- 5 Hay que señalar que un catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención presentando una fase metálica, dicha fase metálica siendo el níquel, conduce a una proporción más elevada de productos con un punto de ebullición superior a 150 °C, es decir recuperable en el "pool diesel", y a una relación aromáticos/olefinas más baja que los catalizadores de acuerdo con la presente invención que no contienen ninguna fase metálica.

Ejemplo 5: ensayo catalítico de acuerdo con la invención - comparación de C2 (IM-5/Ni) y de la ferrierita

10

Tabla 3: Comparación de la actividad de C2 (IM-5/Ni) y de la ferrierita

Catalizador		C5 (ferrierita)	C2 (IM-5/Ni)
	Si/Al		15,5
Condiciones			
T (°C)		350	350
P (bar)		30	30
vph (h ⁻¹)		1,2	1,2
Tiempo de reacción (h)		5	5
Conversión etanol			
		99,5 %	99,8 %
Distribución de los productos			
gas		65 %	27,3 %
líquido (bp < 150 °C)		23 %	22,8 %
líquido (bp > 150 °C)		12 %	49,9 %
Relación másica aromáticos/olefinas			
		1,25	0,78

- 15 Hay que señalar que la utilización de un catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención conteniendo una zeolita IM-5 y una fase metálica a base de níquel (C2) conduce no solo a una proporción más alta de producto con un punto de ebullición superior a 150 °C, es decir recuperable en el "pool diesel", sino también a una relación másica aromáticos/olefinas más bajo, característico de una fracción de gasóleo de buena calidad, y que la utilización de un catalizador a base de ferrierita (C5) le conduce a la formación de una mayor cantidad de aromáticos con un efecto negativo sobre el índice de cetano y de una mayor cantidad de gas no deseado (mayoritariamente etileno no oligomerizado).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de transformación de una carga constituida por alcoholes con al menos 2 átomos de carbono en una base para combustible diesel, **caracterizado por que** este comprende:
- 5
- una etapa reactiva a) de puesta en contacto de la carga que hay que tratar con un catalizador que comprende al menos una matriz de tipo óxido y al menos una zeolita IM-5, y una fase metálica que comprende únicamente níquel, que produce una fase gaseosa, una fase líquida orgánica y una fase líquida acuosa, dicha etapa reactiva realizándose o bien en una única etapa y que se realiza a una temperatura comprendida entre 250 y 450 °C, a una presión comprendida entre 20 y 100 bar, con una velocidad ponderal por hora comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹, o bien dicha etapa reactiva realizándose en dos etapas, las dos etapas siendo las siguientes:
- 10
- una primera etapa reactiva de deshidratación 1) de puesta en contacto de la carga que hay que tratar con un catalizador de deshidratación, que funciona a una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C, a una presión comprendida entre 1 y 50 bar, con una velocidad ponderal por hora comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹ y que produce una fase gaseosa, una fase líquida a 25 °C mayoritariamente compuesta de agua;
 - una segunda etapa reactiva de oligomerización 2) de puesta en contacto de dicha fase gaseosa, resultante de la primera etapa reactiva a), con un catalizador que comprende al menos una matriz de tipo óxido y al menos una zeolita IM-5, que produce una fase líquida orgánica y que funciona a una temperatura comprendida entre 250 y 450 °C, a una presión comprendida entre 20 y 100 bar, con una velocidad ponderal por hora comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹.
- 15
- 20
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** la carga es el etanol.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizado por que** en el caso de que dicha etapa reactiva a) se realice en una única etapa, este comprende también una etapa de separación b) de dicha fase gaseosa, dicha fase líquida orgánica y dicha fase líquida acuosa, resultantes de la etapa reactiva a).
- 30
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 **caracterizado por que** la fase líquida orgánica resultante de la etapa de separación b) experimenta una etapa de hidrogenación en la cual dicha fase líquida orgánica se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación.
- 35
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizado por que** en el caso de que dicha etapa reactiva a) se realice en dos etapas, se pone en marcha una etapa de separación b) entre dicha primera etapa reactiva de deshidratación 1) y dicha segunda etapa reactiva de oligomerización 2), en la cual el agua contenida en la fase líquida resultante de dicha primera etapa reactiva se separa de dicha fase gaseosa.
- 40
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 **caracterizado por que** la fase líquida orgánica resultante de la segunda etapa reactiva de oligomerización 2) experimenta una etapa de hidrogenación en la cual dicha fase líquida orgánica se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación.
- 45
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado por que** dicha matriz se seleccionada entre los elementos del grupo formado por las arcillas, la magnesia, las alúminas, las sílices, las sílice-alúminas, los aluminatos, el óxido de titanio, el óxido de boro, la zirconia, los fosfatos de aluminio, los fosfatos de titanio, los fosfatos de zirconio y el carbón.
- 50
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 **caracterizado por que** dicha matriz se selecciona entre las alúminas.