

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 220**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 45/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2009 E 09777387 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2334757**

54 Título: **Proceso y catalizador de hidroconversión**

30 Prioridad:

10.09.2008 DK 200801267

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.12.2013

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Nymøllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**EGEBERG, RASMUS, GOTTSCHALCK;
KNUDSEN, KIM, GRØN;
BLOM, NIELS, JØRGEN y
HANSEN, JENS, A.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 433 220 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

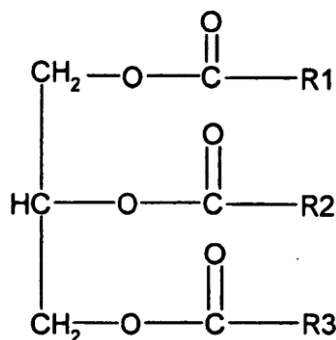
DESCRIPCIÓN

Proceso y catalizador de hidroconversión.

5 Esta invención se refiere a un proceso de conversión catalítico que implica el uso de hidrógeno, hidrocarburos, materiales orgánicos particularmente renovables tales como aceites vegetales y animales y componentes derivados de los mismos. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso y catalizador de hidredesoxigenación para producción de combustibles diesel y nafta de alta calidad a partir de un material de alimentación que contiene componentes oxigenados derivados de materia orgánica renovable. La invención se refiere también al uso de un catalizador de Mo soportado en el cual el soporte tiene una estructura porosa bimodal.

10 El hidrotreamiento de hidrocarburos en la refinería permite la transformación en gran escala de fracciones de petróleo crudo y corrientes intermedias de refinería en combustibles de transporte limpios que cumplen especificaciones reglamentarias. El proceso de hidrotreamiento elimina azufre y nitrógeno por reacción con hidrógeno y puede cambiar también la estructura de los hidrocarburos del petróleo v.g. por reacciones de hidrocrackeo.

15 La materia orgánica renovable es una fuente alternativa de energía que puede suplir a los combustibles sólidos. Los aceites vegetales y animales están constituidos en su mayor parte (típicamente > 95% en peso) por triglicéridos, que tienen la fórmula general siguiente:



20 Los grupos R1, R2 y R3 son cadenas alifáticas, que contienen típicamente 7-24 átomos de carbono y 0-3 enlaces dobles. Los aceites pueden contener también una fracción de ácidos grasos libres con longitudes de cadena y grado de insaturación similares. Si se utiliza taloíl bruto o material derivado de taloíl, entonces el material de alimentación puede contener también ácidos resínicos. Ésteres de ácidos grasos (v.g. obtenidos por transesterificación de triglicéridos con un alcohol) en particular ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y otro material oxigenado derivado de materia orgánica renovable, pueden utilizarse también como material de alimentación, y procesarse análogamente a los aceites vegetales y grasas animales brutos.

25 A fin de utilizar materiales de alimentación derivados de materia orgánica renovable en motores convencionales de automóvil es deseable convertir el material en hidrocarburos que sean similares a los presentes en los combustibles de transporte fósiles derivados. Se conoce desde hace ya bastantes años el modo de convertir aceites vegetales en parafinas normales en el intervalo de ebullición de la gasolina o del combustible diesel por empleo de un proceso de hidrotreamiento. En este proceso, la materia orgánica renovable se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura y presión elevadas en un reactor catalítico.

35 En la tesis "HYDROCRAQUAGE DE L'HUILE DE SOJA SUR DES CATALYSEURS AU RHODIUM ET AU RUTHENIUM SUPPORTES" por P.P. Nunes, Université Pierre et Marie Curie, París, 1984, se describe la reacción de aceite de soja con hidrógeno sobre catalizadores soportados por sílice y alúmina. Se observó que los triglicéridos del aceite de soja se descomponen en ácidos grasos, y subsiguientemente los ácidos grasos podrían sufrir hidrocrackeo (como se evidenciaba por la formación de hidrocarburos ligeros), descarboxilación (como se evidenciaba por la formación de n-C₁₅, n-C₁₇, CO y CO₂) o hidrogenólisis (como se evidenciaba por la formación de H₂O y n-C₁₈) o una combinación de dichos procesos. El rendimiento de componentes de punto de ebullición alto se incrementaba notablemente cuando se utilizaba un catalizador impregnado con una función de hidrogenación, comparado con un proceso estrictamente térmico o comparado con un proceso que empleaba un catalizador de sílice-alúmina sin metal impregnado alguno. Las reacciones de hidrocrackeo convierten los hidrocarburos superiores en gasolina y gas, reduciendo con ello el rendimiento de combustible diesel del proceso.

45 En un artículo por J. Gusmao y colaboradores (Cat. Today, 5 (1989) 533-544) se describe la conversión de aceite vegetal sobre un catalizador de hidrotreamiento Ni-Mo/alúmina sulfurado tradicional. Se consignaba que a una presión de 200 bar, la conversión de aceite de soja en hidrocarburos se inicia a 300°C y es completa a 360°C. Los alcanos normales n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ y n-C₁₈ constituían 96% molar de los productos y se formaban por una combinación de descarboxilación, descarboxilación e hidrogenación. No se observaban isomerización ni hidrogenólisis.

Los documentos US 4.225.421 y WO-A-02/32570 describen el uso de catalizadores de molibdeno soportados sobre alúmina bimodal para hidrodesmetalización e hidrodesulfuración de hidrocarburos pesados. US 4.294.685 describe el uso de un catalizador de molibdeno soportado por alúmina bimodal para la hidroconversión de sólidos de carbón en disolventes (licuefacción del carbón).

- 5 La patente de Estados Unidos 5.705.722 da a conocer el uso de un catalizador de hidroprocesamiento para convertir un material de alimentación de taloil en una mezcla de compuestos, algunos de los cuales pueden utilizarse como aditivos para combustible diesel. El proceso tiene lugar a temperaturas superiores a 350°C. Análogamente, la Patente US 4.992.605 describe la conversión de aceite de canola, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma y fracción de ácidos grasos de taloil en hidrocarburos C₁₅-C₁₈ principalmente, utilizando un catalizador de hidroprocesamiento a 350-450°C. Las altas temperaturas aplicadas en estos procesos causan la conversión del material de la gama diesel en nafta.

10 La Solicitud de Patente FI 960525 describe un proceso de dos pasos en el que se convierte aceite vegetal en destilados medios que pueden utilizarse como combustible diesel. La alimentación se hidrogena primeramente para producir parafinas normales en un paso de hidrotatamiento utilizando un catalizador convencional de hidroprocesamiento Ni-Mo o Co-Mo, y en el segundo paso se isomeriza a parafinas ramificadas por el uso de un catalizador con elementos del Grupo VIII soportados.

15 La Solicitud de Patente U.S. 2004/0230085 A1 describe un proceso de dos pasos que comprende un paso de hidrodesoxigenación (HDO) y un paso de isomerización, realizándose el último de tal modo que se ponen en contacto hidrógeno y una alimentación líquida utilizando un principio de flujo en contracorriente. Los catalizadores HDO incluyen catalizadores de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo, siendo el soporte alúmina y/o sílice.

20 WO-A-2007/141293 da a conocer un método para la hidrodesoxigenación de un material de alimentación oxigenado tal como triglicéridos derivados de aceites animales o vegetales sobre un catalizador sulfurado que comprende un portador de alúmina con distribución de tamaños de poro modal o bimodal y metales de los Grupos VIB y VIII tales como 10-18% en peso de MoO₃ y 0,1-10% en peso de NiO. Este documento hace referencia a US-B-6.919.294 para un método de producción de un catalizador de hidrorrefino que contiene γ -alúmina con distribución de poros bimodal y 0,1-25% en peso de un metal activo en hidrogenación tal como preferiblemente molibdeno y wolframio.

25 US-A-2006/186020 da a conocer la hidroconversión de aceites vegetales/grasas animales combinados (1-75% en peso) y aceites hidrocarbonados (99-25% en peso) sobre catalizadores Ni-Mo o Co-Mo soportados.

30 La técnica anterior adolece de una falta de control de la reacción en la parte superior del reactor de hidroprocesamiento. Dado que la reacción de los aceites vegetales y/o animales con hidrógeno es un proceso altamente exotérmico que consume grandes cantidades de hidrógeno, la temperatura puede elevarse muy rápidamente en la parte superior del reactor y la presión parcial de hidrógeno puede ser muy baja en los sitios de reacción activos en el catalizador. Estas condiciones conducirán a formación de coque, obstruyendo el catalizador y causando una alta caída de presión así como una tasa de desactivación incrementada del catalizador.

35 Por consiguiente, es un objeto de la invención proporcionar un proceso y catalizador mejorados que permiten al usuario convertir los componentes derivados de materia orgánica renovable en el material de alimentación en hidrocarburos del intervalo de ebullición de los combustibles diesel con caída de presión baja y con una tasa baja de desactivación del catalizador.

40 Es otro objeto de la invención desarrollar un proceso que permite una conversión gradual de los aceites vegetales y/o animales, extendiendo con ello la zona de reacción eficaz y suprimiendo la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.

45 Es un objeto adicional de la invención poder utilizar un catalizador que es eficaz en la conversión de los compuestos oxigenados contenidos en la alimentación en hidrocarburos del intervalo de emisión de los combustibles diesel, siendo dicho catalizador más resistente que los catalizadores de la técnica anterior a la deposición de materiales carbonosos en el catalizador.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que un catalizador sin promotor que está impregnado solamente por Mo (y no Co o Ni) es eficaz en la conversión de aceites vegetales y grasas animales y ésteres metílicos de ácidos grasos en parafinas normales. Dado que está comprobado que este catalizador tiene una actividad algo menor que los catalizadores tradicionales Ni-Mo o Co-Mo, el aumento de temperatura y la reducción de la presión parcial de hidrógeno debidos a las reacciones de hidrogenación tienen lugar en una sección mayor del reactor, minimizando con ello el potencial de formación de coque y otros depósitos que deterioran la actividad del catalizador y causan una caída de presión incrementada. Por la utilización de un portador con una distribución de poros bimodal, el catalizador empleado en el proceso es más resistente a la obstrucción de los poros y minimiza los aumentos en caída de presión y tasa de desactivación.

55 De acuerdo con lo anterior, en la presente invención se proporciona un proceso para la producción de un combustible hidrocarbonado a partir de material orgánico renovable de origen biológico que comprende los pasos:

(a) formar un material de alimentación por combinación de un combustible hidrocarbonado fósil con un material orgánico renovable en el que el contenido de material orgánico renovable es 1 a 35% en volumen;

(b) mezclar el material de alimentación del paso (a) con un gas rico en hidrógeno y conducir la corriente combinada a una etapa de hidrodeshidrogenación por contacto de dicha corriente combinada con un catalizador de hidrodeshidrogenación, en donde el catalizador de hidrodeshidrogenación es un catalizador soportado de Mo que no contiene Co o Ni y que tiene un contenido de Mo de 0,1 a 20% en peso, seleccionándose el soporte de alúmina, sílice, dióxido de titanio, y combinaciones de los mismos, y teniendo dicho soporte una estructura porosa bimodal con poros que tienen un diámetro mayor que 50 nm que constituyen al menos 2% en volumen del volumen total de poros.

10 El contenido de Mo en el catalizador se define sobre una base de peso seco.

El gas rico en hidrógeno es preferiblemente una corriente de gas de reciclo de hidrógeno, un gas hidrógeno de reposición o una combinación de ambos.

Como se utiliza en esta memoria, el término "materia orgánica renovable" se utiliza intercambiamente con el término "material orgánico renovable de origen biológico" y define aceites vegetales, grasas animales, taloil, y material derivado tal como alquilésteres de ácidos grasos, particularmente ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) - conocidos también como biodiesel -, o combinaciones de los mismos. Todos estos representan fuentes renovables. Los aceites vegetales incluyen aceite de colza, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de coco, aceite de palma y aceite de algodón. Las grasas animales incluyen grasa de tocino, grasa amarilla, lardo, mantequilla y sebo.

Como se utiliza en esta memoria, hidrodeshidrogenación (HDO) significa la eliminación de oxígeno del combustible hidrocarbonado fósil y/o del material orgánico renovable por medio de hidrógeno, es decir hidrogenación para combustible o bio-combustible.

Como se utiliza en esta memoria, el hidrotreamiento incluye procesos de refinería de petróleo que requieren la presencia de hidrógeno, tales como hidrodeshidrogenación (HDO), hidroisomerización, hidrodeshidrogenación (HDA) e hidrotreamiento tal como en particular hidrodeshidrosulfuración (HDS) e hidrodeshidrogenación (HDN).

Así pues, un gas que contiene hidrógeno y el material de alimentación líquido que está constituido por aceites vegetales y/o animales mezclados con un componente hidrocarbonado de procedencia fósil se hace pasar a un reactor con uno o más lechos de catalizador de hidrodeshidrogenación (HDO).

El paso de hidrodeshidrogenación (b) se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 1-200 bar y a una temperatura de 50-350°C, y con una velocidad espacial horaria del líquido de 0,1-10 h⁻¹. En este paso de HDO, la presión puede variar preferiblemente entre 10 y 150 bar, más preferiblemente entre 20 y 100 bar, y la temperatura de entrada varía entre 200 y 350°C, preferiblemente entre 250 y 350°C. La conversión del material biológico en hidrocarburos en este paso es superior a 50%, con preferencia superior a 70%. La ratio H₂/aceite está comprendida preferiblemente en el intervalo de 200-300 250 N/m³/m³.

El catalizador empleado en el paso de hidrodeshidrogenación (HDO) del proceso tiene un soporte (portador) con una distribución de poros bimodal, es decir que tiene a la vez poros con diámetro inferior a 50 nm y poros con diámetro superior a 50 nm, tal como se mide por porosimetría de intrusión de mercurio. El volumen de poros constituido por poros con diámetro superior a 50 nm (macroporos) debería constituir al menos 2% del volumen de poros total, con preferencia al menos 10%, más preferiblemente al menos 15%.

Sin ligarse a ninguna teoría específica, se conjetura que la existencia de macroporos, que como se utiliza en esta memoria comprenden poros con diámetros de poro mayores que 50 nm, asegura que los depósitos carbonosos y precursores de coque que pueden formarse durante la conversión del material biológico, pueden difundirse fuera de los pelets de catalizador y no causan obstrucción inmediata de los poros. La difusión de las moléculas reaccionantes a través del pelet de catalizador puede transcurrir también a través de estos poros grandes incluso en el caso de formación de coque moderada. Por otra parte, la existencia de mesoporos, que como se utiliza en esta memoria comprenden poros con diámetros de poro menores que 50 nm asegura una superficie específica relativamente alta y dispersión elevada de los metales.

Preferiblemente, el contenido de material orgánico renovable en el material de alimentación es 10 a 30% en volumen, más preferiblemente 15% en volumen, por ejemplo 15% en volumen de aceite de colza mezclado con 85% en volumen de LGO fósil; o 25% en volumen, por ejemplo 25% en volumen de FAME (biodiesel) y 75% en volumen de LGO.

El componente metálico de dicho catalizador HDO es únicamente molibdeno. El catalizador que contiene exclusivamente Mo tiene una actividad baja para hidrodeshidrosulfuración, pero inesperadamente es activo todavía para HDO del bio-combustible (hidrogenación del biocombustible). El contenido de Mo está comprendido entre 0,1 y 20% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso, con alúmina como el material soporte preferido. En comparación con los catalizadores de hidrotreamiento promovidos en su fase sulfurada activa (v.g. Ni-Mo-S o Co-Mo-S) la actividad de Mo en su estado sulfurado (MoS₂) para la mayoría de las reacciones de hidrogenación es bastante baja.

Para procesos de hidrot ratamiento convencionales, no se desea una actividad catalítica baja dado que son necesarios mayores volúmenes de reactor para obtener el grado requerido de v.g. desulfuración. En la presente invención, y contrariamente al pensamiento convencional, se persigue una actividad catalítica baja, en tanto que puede obtenerse todavía la misma conversión del material biológico en hidrocarburos. Una actividad de

5 hidrogenación elevada puede dar como resultado un consumo muy alto de hidrógeno y un aumento muy elevado de temperatura en una pequeña fracción del catalizador activo en la parte superior del reactor. Esto puede conducir a una desactivación rápida del catalizador y una caída de presión permanentemente mayor a lo largo del lecho catalítico, lo cual puede obligar a una parada prematura de la unidad a fin de reemplazar el catalizador.

Utilizando un catalizador menos activo pero obteniendo todavía la misma conversión del material biológico en hidrocarburos, se consume la misma cantidad de hidrógeno en esta reacción y se observará el mismo aumento absoluto de temperatura. Sin embargo, la conversión ocurrirá en un mayor volumen de reactor, con lo que el espacio en el que la presión parcial local de hidrógeno es baja no es igual que el espacio en el que el consumo local de hidrógeno es alto. Por tanto, la formación potencial de partículas de coque que inhiben la actividad del catalizador y pueden causar caída de presión se minimiza. El mayor volumen de reacción utilizado permite también un mejor control de la temperatura v.g. por enfriamiento con hidrógeno gaseoso frío antes que el líquido y el gas combinados entren en el segundo lecho del reactor. Adicionalmente, la baja actividad del catalizador significa que se consumirá menos hidrógeno en el supuesto de v.g. reacciones de hidrodesaromatización e hidrodessulfuración comparado con un catalizador tradicional de hidrot ratamiento de actividad alta, dando lugar nuevamente a una mayor presión parcial de hidrógeno, que inhibirá la formación de coque.

20 Aunque la reacción HDO se asemeja a la HDS, dado que en ambas reacciones se hidrogena y se elimina de la molécula un heteroátomo, el catalizador HDO de la invención que contiene únicamente Mo es inesperadamente activo en la conversión de triglicéridos a pesar de ser inactivo v.g. en HDS y HDN.

Pueden emplearse varios procedimientos para preparar el soporte de alúmina. Los poros grandes pueden retenerse simplemente no añadiendo cantidad alguna o añadiendo sólo una pequeña cantidad de ácido a la pasta de alúmina o por disminución del tiempo efectivo de residencia en el dispositivo de mezclado. Los poros grandes pueden formarse también por otros métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo por molienda de la alúmina y aglutinación posterior de las partículas en esferas o extrudatos. Otras técnicas podrían consistir en emplear promotores del crecimiento de poro v.g., por calentamiento del material en presencia de un gas o un compuesto metálico, tratamiento con vapor a temperaturas elevadas, o análogos. En otro método de preparación, los poros grandes pueden formarse durante la preparación de la alúmina por el uso de un ácido fuerte para la lixiviación. Otro procedimiento adicional podría consistir en introducir en la estructura de la alúmina un material que pueda eliminarse posteriormente para formar los poros grandes.

Dado que el catalizador de Mo empleado en el paso de HDO del proceso tiene una actividad de desulfuración más bien baja, puede ser necesario someter a hidrot ratamiento el efluente en un segundo paso utilizando un catalizador convencional de hidrot ratamiento a fin de obtener un producto que cumpla las especificaciones para combustibles diesel. Puede ser también necesario convertir el material biológico remanente en hidrocarburos en este paso. De acuerdo con ello, el proceso de la invención puede comprender adicionalmente un paso (c): hacer pasar la corriente efluente del paso (b) a una etapa de hidrot ratamiento por contacto de dicha corriente con un catalizador de hidrot ratamiento.

40 Este objetivo puede conseguirse por un paso convencional de hidrot ratamiento que implica normalmente operación a temperaturas entre 200 y 500°C, y presiones hasta 200 bar. La ratio H₂/aceite está comprendida preferiblemente en el intervalo de 200-300 250 Nm³/m³. El catalizador de hidrot ratamiento del paso (c) comprende un componente metálico seleccionado de los Grupos VIII y/o VI del Sistema Periódico y que está soportado sobre un portador que contiene alúmina, sílice, dióxido de titanio o combinaciones de los mismos. Estos catalizadores son con preferencia los empleados convencionalmente, tales como sulfuros mixtos de cobalto y/o níquel y molibdeno (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W) soportados sobre alúmina, sílice, sílice-alúmina o combinaciones de éstos. Muy preferiblemente, el catalizador de hidrot ratamiento es Ni-Mo/alúmina, Co-Mo/alúmina o Ni-W/alúmina.

El material orgánico renovable se selecciona preferiblemente de triglicéridos, ácidos grasos, ácidos resínicos, ésteres de ácidos grasos o combinaciones de los mismos.

50 En una tercera parte del proceso, puede incluirse un catalizador de hidroisomerización para mejorar las propiedades de fluidez en frío del producto líquido. Dado que la hidrogenación de aceite vegetal y/o animal da principalmente como resultado parafinas normales que tienen propiedades deficientes de fluidez en frío, puede ser necesario reducir v.g. el punto de enturbiamiento o de fluidez crítica a fin de cumplir las especificaciones reglamentarias. De acuerdo con ello, el proceso de la invención puede comprender adicionalmente un paso (d): hacer pasar la corriente efluente del paso (b) o (c) a una etapa de hidroisomerización por contacto de dicha corriente con un catalizador de hidroisomerización.

Así pues, de acuerdo con la invención, el paso de hidrot ratamiento (c) puede omitirse y el efluente del paso de hidrodessulfuración (b) se hace pasar simplemente sin hidrot ratamiento al paso de hidroisomerización (d). Se ha encontrado que es posible reducir sustancialmente los puntos de enturbiamiento y fluidez crítica del producto

hidrodesoxigenado aun cuando se procesa dicha alimentación que tiene un contenido elevado de azufre, lo que significa que el catalizador de la presente invención es activo también cuando se utiliza para mejora de la fluidez en frío en una atmósfera de H₂S.

5 El paso de hidroisomerización se lleva a cabo preferiblemente por mezcla del efluente líquido del primer paso (hidrodesoxigenación) o el segundo paso (hidrotratamiento) del proceso con un gas rico en hidrógeno y puesta en contacto de la corriente mixta con un catalizador de hidroisomerización. Más preferiblemente, el paso de hidroisomerización se lleva a cabo por contacto del producto líquido obtenido del paso a) o del paso b) simultáneamente con una corriente de gas que contiene hidrógeno sobre el catalizador de hidroisomerización.

10 En otra realización adicional, el proceso comprende adicionalmente separar el efluente procedente de cualquiera de los pasos (b), (c) y (d) en una corriente de efluente líquido y una corriente de efluente gaseoso, mezclar dicha corriente de efluente líquido con un gas de nuevo aporte rico en hidrógeno, formar una corriente de gas que contiene hidrógeno purificado por eliminación de H₂S, NH₃, CO, CO₂ e hidrocarburos ligeros de dicho efluente gaseoso, y reciclar dicho gas que contiene hidrógeno purificado a cualquiera de los pasos (b), (c) y (d).

15 El catalizador del tratamiento de hidroisomerización del paso (d) comprende un componente metálico seleccionado del Grupo VIII y/o VI del Sistema Periódico y que está soportado sobre un portador que contiene alúmina, sílice, dióxido de titanio, sílice-alúmina, ZSM-5, zeolita beta o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el catalizador de hidroisomerización es Ni-W soportado sobre un portador que contiene alúmina, zeolita beta y sílice-alúmina.

20 Este paso puede llevarse a cabo en el mismo reactor y/o el mismo lecho catalítico que el o los pasos previos, o puede llevarse a cabo en un reactor separado, como se define en la sub-reivindicación 9. En una realización particular, los pasos (b), (c) se llevan a cabo en el mismo reactor de hidroprocesamiento, conduciéndose el paso (b) en el 20% en volumen superior del lecho catalítico y el paso (c) en el 80% en volumen inferior del lecho catalítico. El lecho catalítico es por tanto una combinación de catalizadores activos en hidrodesoxigenación (HDO) e hidrotratamiento (HDS, HDN).

25 El paso de hidroisomerización implica operación entre 200 y 500°C a presiones hasta 200 bar. En una realización particular, el paso de hidrotratamiento (c) y el paso de hidroisomerización (d) se llevan a cabo a una presión de hidrógeno de 1-200 bar y a una temperatura de 50-450°C, preferiblemente a una presión de 10-150 bar y una temperatura de 250-410°C y con una velocidad espacial horaria del líquido de 0,1-10 h⁻¹. La ratio H₂/aceite está comprendida preferiblemente en el intervalo de 200-300 250 Nm³/m³.

30 El catalizador de hidroisomerización convierte las parafinas normales (creadas en la hidrogenación de los componentes derivados de material orgánico renovable contenidos en el material de alimentación) en iso-parafinas con mejores propiedades de fluidez en frío. El catalizador de hidroisomerización bifuncional contiene la vez sitios ácidos asociados típicamente con el óxido portador y sitios de hidrogenación asociados típicamente con el componente metálico. Si el componente metálico activo es uno o más metales nobles del Grupo VIII, la hidroisomerización debería llevarse a cabo preferiblemente en un reactor o lecho catalítico separado, y la alimentación al catalizador de hidroisomerización estaría virtualmente exenta de especies químicas de nitrógeno y azufre, es decir que contendría menos de 100 ppm en peso de azufre y menos de 100 ppm en peso de nitrógeno, preferiblemente menos de 10 ppm en peso de azufre y menos de 10 ppm en peso de nitrógeno. Si la fase activa de los componentes metálicos es un sulfuro metálico (v.g. Ni-Mo-S, Co-Mo-S, Ni-W-S) entonces el paso puede llevarse a cabo en un ambiente ácido y, por consiguiente, la costosa instalación del equipo para eliminación de H₂S y NH₃ formados en el o los pasos previos no es necesaria.

35 La invención abarca también como se define en la reivindicación 13 el uso de un catalizador de hidrodesoxigenación en la forma de un catalizador soportado de Mo que tiene un contenido de Mo de 0,1 a 20% en peso, seleccionándose el soporte de alúmina, sílice, dióxido de titanio, y combinaciones de los mismos, y teniendo dicho soporte una estructura de poros bimodal con poros que tienen un diámetro mayor que 50 nm, que constituyen al menos 2% vol del volumen total de poros, como catalizador de hidrodesoxigenación (HDO) para el tratamiento de materiales de alimentación que combinan un combustible hidrocarbonado fósil con un material orgánico renovable en el que el contenido de material orgánico renovable es 1 a 35% vol.

40 Preferiblemente, el contenido de material orgánico renovable en el material de alimentación es 10 a 30% vol. Más preferiblemente 15% vol, por ejemplo 15% vol de aceite de colza mezclado con 85% vol de LGO fósil; o 25% vol, por ejemplo 25% vol de FAME (biodiesel) y 75% vol de LGO.

45 El volumen de poros constituidos por poros con un diámetro superior a 50 nm (macroporos) es preferiblemente al menos 10% del volumen total de poros, más preferiblemente al menos 15%.

Ejemplo 1

55 Se mezclan 1000 g de polvo de alúmina amorfa con 850 g de agua durante 10 minutos y se extruden en forma trilobular de 1/16 pulgadas (1,59 mm). Los extrudatos se secan y se calcinan durante 2 horas a 600°C. El portador se impregna con una solución básica de dimolibdato de amonio (ADM), se seca, y se calcina a 400°C durante 2

horas. La cantidad de ADM se ajusta para producir un catalizador con 3% en peso de contenido de Mo expresado sobre base seca en peso. En lo sucesivo ese catalizador se designa "Catalizador A".

El Catalizador A se caracterizó por porosimetría de Hg. 17% del volumen de poros estaba asociado con poros que tenían un diámetro de 50 nm o mayor (macroporos).

- 5 Se cargaron 100 ml de Catalizador A en un reactor isotérmico de planta piloto. Se utilizó un combustible diesel fósil de destilación directa impurificado con TBDS para sulfuración del catalizador.

Como material de alimentación, un 15% en volumen de aceite de colza mezclado con 85% en volumen de LGO fósil de destilación directa se mezcló con hidrógeno gaseoso y se hizo pasar a través del Catalizador A. El test se llevó a cabo a una presión de 30 bar manométricos, una temperatura de 320°C, una velocidad espacial horaria del líquido de 1,5 h⁻¹, y una ratio H₂/aceite de 250 Nm³/m³. Las propiedades de alimentación y el producto líquido se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades de la alimentación líquida y el producto en el Ejemplo 1

Propiedad	Material de alimentación	Producto
S.G. (ASTM D4052)	0,864	0,845
S (%p) (ASTM D4294)	1,05	0,98
N (ppmp) (ASTM D4629)	159	121
H (%p) (ASTM D4808)	12,9	13,3
Monoaromáticos (%p) (IP 391)	13,3	13,8
Poliaromáticos (%p) (IP 391)	10,3	9,9
<u>Destilación simulada (°C) (ASTM D2887)</u>		
5 %p	234	233
10 %p	253	255
30 %p	286	287
50 %p	318	315
70 %p	358	339
90 %p	508	377
95 %p	601	393

- 15 La conversión completa del aceite de colza en estas condiciones se evidencia por la eliminación de todo el material (triglicéridos) que hierve por encima de 405°C, dado que el punto de destilación del 95% en peso del LGO fósil es 405°C. Adicionalmente, el rendimiento de propano se midió como 0,65% en peso basado en alimentación fresca, coherente con una conversión total de los triglicéridos y 1 mol de propano formado por cada mol de triglicérido convertido.

- 20 La actividad relativamente baja de HDS, HDN y HDA del Catalizador A significa que incluso aunque todo el aceite de colza se convierte en hidrocarburos, la conversión de las especies químicas de azufre y nitrógeno es muy baja en estas condiciones. El contenido total de aromáticos se mantiene inalterado, observándose únicamente una ligera conversión de los poliaromáticos en monoaromáticos.

- 25 Este ejemplo demuestra la aptitud del Catalizador A para alcanzar 100% de conversión de los triglicéridos en condiciones típicas de hidrotratamiento con muy poca reducción en el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos. Así pues, este ejemplo demuestra que aunque la reacción de HDO se asemeja a la de HDS dado que en ambas reacciones se hidrogena y se elimina de la molécula un heteroátomo, el catalizador de HDO de la invención que contiene únicamente Mo es inesperadamente activo en la conversión de los triglicéridos a pesar de ser inactivo en HDS, HDN y HDA.

30 Ejemplo 2 (comparativo)

El material de alimentación del Ejemplo 1 (15% vol de aceite de colza/85% vol LGO) se procesa sobre el Catalizador B (catalizador tradicional Ni-Mo/alúmina de actividad alta). El test se llevó a cabo a una presión de 30 bar manométricos, una temperatura de 340°C, una velocidad espacial horaria del líquido de 0,95 h⁻¹, y una ratio H₂/aceite de 260 Nm³/m³. Las propiedades de la alimentación y el producto líquido se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2Propiedades de la alimentación líquida y el producto en el Ejemplo 2

Propiedad	Material de alimentación	Producto
S (%p) (ASTM D4294/ASTM D5453)	1,05	0,036
N (ppmp) (ASTM D4629)	159	30
H (%p) (ASTM D4808)	12,9	13,7
Monoaromáticos (%p) (IP 391)	13,3	20,7
Poliaromáticos (%p) (IP 391)	10,3	3,5
<u>Destilación simulada (°C) (ASTM D2887)</u>		
5 %p	234	224
10 %p	253	249
30 %p	286	284
50 %p	318	307
70 %p	358	336
90 %p	508	378
95 %p	601	398

5 Análogamente al Ejemplo 1, la curva de destilación muestra que la totalidad del aceite de colza se convierte en hidrocarburos. Esto se corrobora por un rendimiento observado de propano de 0,61% en peso basado en la alimentación fresca, lo cual está dentro de la incertidumbre experimental del resultado en el Ejemplo 1.

10 En contraste con el Ejemplo 1, se observa una conversión mucho mayor de las moléculas que contienen azufre y nitrógeno. Adicionalmente, la conversión de poliaromáticos en monoaromáticos es mucho mayor que en el Ejemplo 1. Incluso cuando se tienen en cuenta las condiciones de reacción ligeramente diferentes, el grado de HDS, HDN y saturación de los poliaromáticos es, como sería de esperar, mayor cuando se utiliza un catalizador Ni-Mo de actividad alta que cuando se utiliza el Catalizador A.

Este ejemplo demuestra por tanto que cuando se utiliza un catalizador tradicional de hidrotratamiento promovido de actividad alta en condiciones típicas de hidrotratamiento, la conversión completa de triglicéridos irá asociada con una alta conversión de azufre y aromáticos.

15 La baja actividad del Catalizador A para estas reacciones da como resultado un consumo químico de hidrógeno menor como se demuestra por el contenido menor de hidrógeno del producto del Ejemplo 1 comparado con el producto del Ejemplo 2. Cuando se utiliza un reactor adiabático, el aumento de temperatura debido a las reacciones exotérmicas de HDS, HDN y HDA es significativamente menor cuando se utiliza el Catalizador A preparado de acuerdo con esta invención que cuando se utiliza un catalizador convencional de hidrotratamiento promovido de actividad alta. Como consecuencia, la propensión a formar coque debida a las temperaturas altas y una presión parcial de hidrógeno local baja en los pelets de catalizador se reduce.

Ejemplo 3

25 Un material de alimentación constituido por 25% en volumen de FAME (biodiesel) derivado de taloil y 75% de LGO ligero fósil se mezcló con hidrógeno y se alimentó a un reactor isotérmico de planta piloto cargado con una combinación de catalizador A y un catalizador de hidrotratamiento Ni-Mo/alúmina convencional de actividad alta (catalizador C). El catalizador A se cargó el 20% en volumen superior del lecho de catalizador, y el catalizador C se cargó en el 80% en volumen inferior del lecho catalítico. El test se llevó a cabo a una presión de 60 bar manométricos, una temperatura de 340°C, una velocidad espacial horaria del líquido total de 1,2 h⁻¹, y una ratio H₂/aceite de 260 Nm³/m³. Las propiedades de la alimentación y el producto líquido se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3Propiedades de la alimentación líquida y el producto en el ejemplo 3

Propiedad	Material de alimentación	Producto
S.G. (ASTM D4052)	0,843	0,816
S (%p) (ASTM D5453)	480	3

30

N (ppmp) (ASTM D4629)	7	<0,1
H (%p) (ASTM D4808)	13,0	14,1
Monoaromáticos (%p) (IP 391)	11,5	13,7
Poliaromáticos (%p) (IP 391)	4,3	0,5
<u>Destilación simulada (°C) (ASTM D2887)</u>		
5 %p	184	178
10 %p	198	195
30 %p	224	221
50 %p	242	238
70 %p	265	261
90 %p	354	317
95 %p	355	318

5 El LGO ligero fósil que constituye 75% del material de alimentación tiene un punto de ebullición final de aproximadamente 290°C, y cuando la destilación del producto tiene componentes de punto de ebullición más alto, ello se debe a la formación de fundamentalmente n-C₁₈, y pequeñas fracciones de n-C₂₀ y n-C₂₂. El rendimiento de metano era 1,2% en peso basado en la alimentación fresca, lo cual es coherente con 1 mol de metano formado por mol de FAME convertido a conversión de FAME 100%, teniendo en cuenta el contenido aproximado de 10% en peso de ácidos grasos libres y ácidos resínicos en la alimentación.

10 Este ejemplo demuestra la combinación de un paso de hidroxigenación para convertir el componente biológico del material de alimentación en hidrocarburos sobre un catalizador Mo/alúmina de acuerdo con la presente invención que tiene una actividad baja de HDS. HDN y HDA y un paso subsiguiente con un catalizador de hidrodesulfuración Ni-Mo altamente activo a fin de asegurar un contenido bajo de azufre, nitrógeno e hidrocarburos aromáticos en el producto.

Ejemplo 4

15 Se preparó un catalizador D por mezcla de 3% en peso de una zeolita beta disponible comercialmente que tenía una ratio molar SiO₂:Al₂O₃ de 350, con 77% en peso de sílice-alúmina amorfa (tipo rico en alúmina) y 20% en peso de gamma alúmina. La mixtura resultante se extrudió para formar extrudatos de 1/16" (1,59 mm). Los extrudatos se secaron y se calcinaron a 500°C al aire durante 2 horas. Los extrudatos calcinados se impregnaron con una solución acuosa que contenía nitrato de níquel y metawolframato de amonio. Los extrudatos húmedos se secaron y se calcinaron a 500°C durante al aire 2 horas. El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel (NiO) y 22% en peso de óxido de wolframio (WO₃) (todos ellos basados en peso seco).

25 El producto hidroxigenado del Ejemplo 1 se recogió y se analizó por ASTM D5773 exhibiendo un punto de enturbiamiento de 7,7°C y por ASTM D5949 exhibiendo un punto de fluidez crítica de 2,2°C. Este producto se utilizó como material de alimentación en un nuevo test de planta piloto con el Catalizador D. El test se llevó a cabo a una presión de 60 bar manométricos, una temperatura de 370°C, una velocidad espacial horaria de líquido total de 1,0 h⁻¹, y una ratio H₂/aceite de 300 Nm³/m³. Las otras propiedades de la alimentación y del producto líquido se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4

Propiedades de la alimentación líquida y el producto en el Ejemplo 4

Propiedad	Material de alimentación	Producto
S.G. (ASTM D4052)	0,845	0,8204
S (%p) (ASTM D4294/ASTM D5453)	0,98	0,0001
N (ppmp) (ASTM D4629)	121	0,1
H (%p) (ASTM D4808)	13,3	14,1
Monoaromáticos (%p) (IP 391)	13,8	14,8
Poliaromáticos (%p) (IP 391)	9,9	1,6
<u>Destilación simulada (°C) (ASTM D2887)</u>		
5 %p	233	158
10 %p	255	199
30 %p	287	267

ES 2 433 220 T3

50 %p	315	297
70 %p	339	318
90 %p	377	367
95 %p	393	381

El producto se analizó también por D5773 exhibiendo un punto de enturbiamiento de 1,5°C y por ASTM D5949 exhibiendo un punto de fluidez crítica de -6°C. Esto significa que el punto de enturbiamiento disminuye en 6,2°C desde la alimentación al producto, y el punto de fluidez crítica disminuye en 8,2°C desde la alimentación al producto.

- 5 Este ejemplo ilustra un proceso en el cual se lleva a cabo una hidrodeshidrogenación por el Catalizador A que comprende únicamente Mo como material activo (considerando el producto del Ejemplo 1) seguido por hidroisomerización en presencia del Catalizador D (en el Ejemplo 4), y demuestra la aptitud del catalizador de hidroisomerización D para reducir sustancialmente los puntos de enturbiamiento y fluidez crítica incluso cuando se procesa una alimentación con alto contenido en azufre, lo que significa que el catalizador de la presente invención es activo también cuando se utiliza para mejora de la fluidez en frío en una atmósfera de H₂S.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producción de un combustible hidrocarbonado a partir de material orgánico renovable de origen biológico que comprende los pasos:
 - 5 (a) formar un material de alimentación por combinación de un combustible hidrocarbonado fósil con un material orgánico renovable seleccionado del grupo constituido por aceites vegetales, grasas animales, taloíl, triglicéridos, ácidos grasos, ácidos resínicos, y materiales que contienen oxígeno derivados de los mismos así como combinaciones de éstos, en donde el contenido de material orgánico renovable es 1 a 35% en volumen;
 - 10 (b) mezclar el material de alimentación del paso (a) con un gas rico en hidrógeno y conducir la corriente combinada a una etapa de hidrodeseoxigenación por contacto de dicha corriente combinada con un catalizador de hidrodeseoxigenación,

en donde el catalizador de hidrodeseoxigenación es un catalizador de Mo soportado que tiene un contenido de Mo de 0,1 a 20% en peso, con la salvedad de que el catalizador no comprende Co o Ni, seleccionándose el soporte de alúmina, sílice, dióxido de titanio y combinaciones de los mismos, y teniendo dicho soporte una estructura porosa

 - 15 bimodal con poros que tienen un diámetro medido por porosimetría de intrusión de mercurio mayor que 50 nm que constituyen al menos 2% vol del volumen total de poros.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el gas rico en hidrógeno es una corriente de gas de reciclo de hidrógeno, hidrógeno gaseoso de nuevo aporte de o una composición de ambos.
 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el catalizador de hidrodeseoxigenación del paso (b) es Mo soportado sobre alúmina.
 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente:
 - (c) hacer pasar la corriente efluente del paso (b) a una etapa de hidrot ratamiento por contacto de dicha corriente con un catalizador de hidrot ratamiento.
 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente:
 - 25 (d) hacer pasar la corriente efluente del paso (b) o (c) a una etapa de hidroisomerización por contacto de dicha corriente con un catalizador de hidroisomerización.
 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material orgánico renovable se selecciona de triglicéridos, ácidos grasos, ácidos resínicos, ésteres de ácidos grasos o combinaciones de los mismos.
 - 30 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el paso de hidrodeseoxigenación (b) se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 1-200 bar, a una temperatura de 50-350°C, y a una velocidad espacial horaria del líquido de 0,1-10 h⁻¹.
 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente separar el efluente de cualquiera de los pasos (b), (c) y (d) en una corriente de efluente líquida y una corriente de efluente gaseosa, mezclar dicha corriente efluente líquida con un gas fresco rico en hidrógeno, formar una corriente de gas que contiene hidrógeno purificada por eliminación de H₂S, NH₃, CO y CO₂ e hidrocarburos ligeros de dicho efluente gaseoso, y reciclar dicho gas que contiene hidrógeno purificado a cualquiera de los pasos (b), (c) y (d).
 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde los pasos (b), (c) y (d) se llevan a cabo en el mismo reactor de hidrot ratamiento o en reactores de hidrot ratamiento separados.
 - 40 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en donde el catalizador de hidrot ratamiento del paso (c) comprende un componente metálico seleccionado del Grupo VIII y/o VI del Sistema Periódico y que está soportado sobre un portador que contiene alúmina, sílice, dióxido de titanio o combinaciones de los mismos.
 - 45 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde el catalizador del tratamiento de hidroisomerización del paso (d) comprende un componente metálico seleccionado del Grupo VIII y/o VI del Sistema Periódico y que está soportado sobre un portador que contiene alúmina, sílice, dióxido de titanio, sílice-alúmina, ZSM-5, zeolita beta o combinaciones de los mismos.
 - 50 12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-11, en donde el paso de hidrot ratamiento (c) y el paso de hidroisomerización (d) se llevan a cabo a una presión de hidrógeno de 1-200 bar y a una temperatura de 50-450°C, y a una velocidad espacial horaria del líquido de 0,1-10 h⁻¹.

13. Uso de un catalizador de hidrogenación en la forma de un catalizador de Mo soportado que tiene un contenido de Mo de 0,1 a 20% en peso, con la salvedad de que el catalizador no comprende Co o Ni, seleccionándose el soporte de alúmina, sílice, dióxido de titanio y combinaciones de los mismos, y teniendo dicho soporte una estructura porosa bimodal con poros que tienen un diámetro como se mide por porosimetría de intrusión de mercurio mayor que 50 nm que constituyen al menos 2% vol del volumen total de poros, como catalizador de hidrogenación (HDO) para el tratamiento en presencia de hidrógeno de materiales alimentación que combinan un combustible hidrocarbonado fósil con un material orgánico renovable seleccionado del grupo constituido por aceites vegetales, grasas animales, taloil, triglicéridos, ácidos grasos, ácidos resínicos, y materiales que contienen oxígeno derivados de los mismos, así como combinaciones de éstos, en donde el contenido del material orgánico renovable es 1 a 35% en volumen.
- 5
- 10