

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 244**

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: **04.07.2005 E 05014426 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 1741767**

54 Título: **Proceso para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo del diésel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.11.2015**

73 Titular/es:

**NESTE OIL OYJ (100.0%)  
KEILARANTA 8  
02150 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:

**MYLLYOJA, JUKKA;  
AALTO, PEKKA y  
HARLIN, ELINA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 550 244 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel a partir de bio-aceites y grasas con un consumo reducido de hidrógeno. En particular, la invención se refiere a un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel con una alta selectividad y cuyo proceso da un producto con unas mejores propiedades de fluidez en frío sin reducir al mismo tiempo el rendimiento del diésel durante la isomerización.

**Antecedentes de la invención**

15 Los intereses medioambientales y una mayor demanda de combustible diésel, en particular en Europa, alientan a los productores de combustibles a emplear de forma más intensiva las fuentes renovables disponibles. En la fabricación de combustible diésel a base de materias primas biológicas el interés principal se ha centrado en aceites vegetales y grasas animales que comprenden triglicéridos de ácidos grasos. Las cadenas hidrocarbonadas largas, lineales y mayoritariamente saturadas de los ácidos grasos corresponden químicamente a los hidrocarburos presentes en los combustibles diésel. No obstante, los aceites vegetales puros presentan propiedades inferiores, en particular una viscosidad extrema y una mala estabilidad y por tanto su uso en combustibles de transporte es limitado.

25 Las estrategias convencionales para convertir aceites vegetales u otros derivados de ácidos grasos en combustibles líquidos comprenden procesos tales como la transesterificación, el hidrotratamiento catalítico, el hidrocrqueo, el craqueo catalítico sin hidrógeno y el craqueo térmico. Normalmente los triglicéridos, que forman el componente principal de aceites vegetales, se convierten en los ésteres correspondientes mediante la reacción de transesterificación con un alcohol en presencia de catalizadores. El producto obtenido es un alquiléster de ácido graso, más habitualmente éster metílico de ácido graso (FAME). No obstante, las malas propiedades a baja temperatura del FAME limitan su uso más generalizado en regiones con unas condiciones climáticas más frías. Las malas propiedades de fluidez en frío son consecuencia de la naturaleza lineal de la cadena de la molécula del FAME y así son necesarios dobles enlaces para generar propiedades de fluidez en frío incluso tolerables. Los dobles enlaces carbono-carbono y los grupos éster, no obstante, reducen la estabilidad de los ésteres de ácidos grasos, que es una desventaja importante de la tecnología de transesterificación. Por otra parte, Schmidt, K., Gerpen J.V.: SAE paper 961086 enseña que la prevalencia del oxígeno en los ésteres produce emisiones superiores y no deseadas de NO<sub>x</sub> en comparación con los combustibles diésel convencionales.

40 El oxígeno no deseado se puede eliminar de los ácidos o de ésteres grasos mediante reacciones de desoxigenación. La desoxigenación de bio-aceites y grasas, que significa aceites y grasas a base de materiales biológicos, en hidrocarburos adecuados como productos de combustible diésel, se puede realizar en presencia de un catalizador en condiciones de hidroprocesamiento controladas, conocidas como procesos de hidrotratamiento o hidrocrqueo.

45 Durante la hidrodeseoxigenación, los oxogrupos se hacen reaccionar con hidrógeno y se eliminan mediante la formación de agua. La reacción de hidrodeseoxigenación requiere cantidades de hidrógeno relativamente altas. Debido a las reacciones altamente exotérmicas, el control del calor de reacción es extremadamente importante. Una temperatura de reacción innecesariamente elevada, un control insuficiente de la temperatura de reacción o una disponibilidad de hidrógeno innecesariamente baja en la corriente de alimentación provocan una mayor formación de productos de reacción secundarios no deseados y el coque del catalizador. Las reacciones secundarias no deseadas, tales como el craqueo, la polimerización, la cetonización, la ciclación y la aromatización reducen el rendimiento y las propiedades de la fracción diésel. Las alimentaciones insaturadas y los ácidos grasos libres en bio-aceites triglicéricos también pueden promover la formación de compuestos de un peso molecular pesado.

55 Las patentes de Estados Unidos 4.992.605 y 5.705.722 describen procesos para la producción de aditivos de combustible diésel mediante conversión de bio-aceites en hidrocarburos saturados en condiciones de hidroprocesamiento con catalizadores de NiMo y CoMo. El hidrotratamiento se realiza a altas temperaturas de 350-450 °C y produce n-parafinas y otros hidrocarburos. El producto tiene un índice de cetano elevado pero malas propiedades en frío, lo que limita la cantidad de producto que se puede mezclar en un combustible diésel convencional en verano e impide su uso durante el invierno. Se ha observado la formación de compuestos pesados con un punto de ebullición por encima de 343 °C, en particular cuando se usa una fracción de ácido graso como alimentación. Como requisito para el funcionamiento sin problemas se determinó un límite inferior de 350 °C para la temperatura de reacción.

65 En el documento FI 100248 se desvela un proceso en dos etapas para la producción de destilados medios a partir de aceites vegetales mediante la hidrogenación de ácidos grasos o triglicéridos procedentes de aceites vegetales usando catalizadores de eliminación de azufre comerciales, tales como NiMo o CoMo, para dar n-parafinas, seguido por la isomerización de dichas n-parafinas usando tamices moleculares que contienen metales o zeolitas para

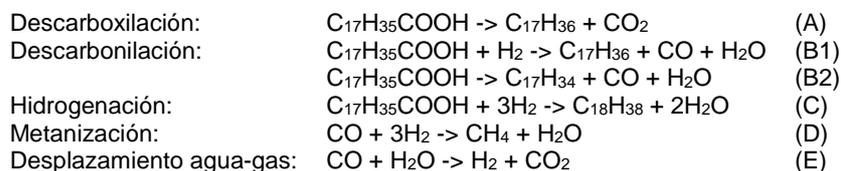
obtener parafinas de cadena ramificada. El hidrotreatmento se realiza a temperaturas de reacción bastante elevadas de 330-450 °C, preferentemente a 390 °C. La hidrogenación de los ácidos grasos a estas temperaturas elevadas produce la reducción de la vida del catalizador como consecuencia del coque y la formación de productos secundarios.

5 El documento EP 1.396.531 describe un proceso que contiene al menos dos etapas, la primera que consiste en una etapa de hidrodeseoxigenación y la segunda que es una etapa de hidroisomerización utilizando el principio de flujo a contracorriente y una materia prima biológica que contiene ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos que sirven como alimentación. El proceso comprende una etapa de arrastre opcional.

10 El craqueo es una reacción secundaria importante en la isomerización de n-parafinas. El craqueo se incrementa con una conversión de isomerización superior (condiciones de reacción más rigurosas) y reduce el rendimiento del diésel. La rigurosidad de las condiciones de isomerización (conversión de isomerización) también controla la cantidad de ramas de metilo formadas y la distancia entre ellas y por tanto las propiedades en frío de la fracción de biodiésel producida.

15 El documento FR 2.607.803 describe un proceso para el hidrocraqueo de aceites vegetales o sus derivados de ácidos grasos a presión elevada para dar hidrocarburos y, en cierta medida, ácidos. El catalizador contiene metal disperso sobre un soporte. Una alta temperatura de reacción de 370 °C no produjo la conversión completa y la alta selectividad de n-parafinas. El producto formado también contenía algunos compuestos de ácidos grasos intermedios.

20 La formación de agua durante el hidrotreatmento se produce principalmente por la desoxigenación del oxígeno de los triglicéridos por medio del hidrógeno (hidrodeseoxigenación). La desoxigenación usando condiciones de hidrodeseoxigenación va acompañada, en cierta medida, por la vía de reacción de descarboxilación, descrita a continuación como reacción A y la vía de la reacción de descarbonilación (reacción B1 y B2). La desoxigenación de derivados de ácidos grasos mediante reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación forma óxidos de carbono (CO<sub>2</sub> y CO) y cadenas hidrocarbonadas alifáticas con un átomo de carbono menos que en la molécula de ácidos grasos original. A continuación, la reacción de desplazamiento agua-gas puede equilibrar las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> (reacción E). La reacción de metanación usa hidrógeno y forma H<sub>2</sub>O y metano si se encuentra activa durante las condiciones de hidrotreatmento (reacción D). La hidrogenación de ácidos grasos proporciona hidrocarburos alifáticos y agua (reacción C). A continuación se describen los esquemas de reacción A-E.



35 La viabilidad de la descarboxilación varía enormemente con el tipo de ácido carboxílico o de sus derivados usados como material de partida. Los alfa-hidroxi, alfa-carbonilo y ácidos dicarboxílicos son formas activadas y se desoxigenan más fácilmente mediante reacciones de descarb, que en el presente documento significa descarboxilación y/o descarbonilación. De esta forma los ácidos alifáticos lineales no se activan y en general son difíciles de desoxigenar a través de la vía de la reacción de descarb y requieren condiciones de reacción mucho más estrictas.

40 La descarboxilación de ácidos carboxílicos a hidrocarburos mediante la puesta en contacto de ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos fue sugerida por Maier, W. F. et al.: *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-12. Maier et al., sometieron a ensayo catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/SiO<sub>2</sub> para la descarboxilación de varios ácidos carboxílicos. Durante la reacción, los vapores del reactivo se pasaron a través de un lecho catalítico junto con hidrógeno. El hexano representaba el producto principal de la descarboxilación del compuesto sometido a ensayo, el ácido heptanoico.

45 La patente US 4.554.397 desvela un proceso para la fabricación de olefinas lineales a partir de ácidos grasos saturados o de ésteres, sugiriendo un sistema catalítico constituido por níquel y al menos un metal seleccionado del grupo constituido por plomo, estaño y germanio. Con otros catalizadores, tales como Pd/C, se observó una baja actividad catalítica y el craqueo a hidrocarburos saturados, con la formación de cetonas cuando se usa níquel-Raney.

50 La descarboxilación, acompañada con la hidrogenación del oxo-compuesto, se describe en Laurent, E., Delmon, B.: *Applied Catalysis, A: General* (1994), 109(1), 77--96 y 97--115, en la que se estudia la hidrodeseoxigenación de biomasa procedente de aceites de pirólisis sobre catalizadores sulfurados de CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre otros, se usó decanodioato de dietilo como compuesto modelo y se observó que las velocidades de formación del producto de descarboxilación, el nonano y el producto de hidrogenación, el decano, eran comparables en condiciones de hidrotreatmento (260-300 °C, 7 MPa, en hidrógeno). La presencia de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) en

la alimentación promovió la selectividad de la descarboxilación en comparación con la ausencia de azufre en la alimentación. No obstante, los diferentes niveles de azufre estudiados no tuvieron ningún efecto sobre la selectividad de la descarboxilación del decanodioato de dietilo.

5 Las materias primas biológicas con frecuencia contienen varias impurezas, tales como compuestos metálicos, compuestos orgánicos de nitrógeno, de azufre y de fósforo, que son inhibidores catalíticos y venenos conocidos que reducen inevitablemente la vida útil de los catalizadores y obligan a una regeneración o cambio del catalizador más frecuente. Los metales inevitables en bio-aceites/grasas se acumulan sobre la superficie del catalizador y modifican la actividad de catalizador. Los metales pueden promover ciertas reacciones secundarias y el bloqueo de los sitios  
10 activos de los catalizadores normalmente reducen su actividad.

La composición de ácidos grasos, el tamaño y el grado de saturación del ácido graso pueden variar considerablemente en alimentaciones de origen diferente. El punto de fusión del bio-aceite o grasa principalmente es consecuencia del grado de saturación. Las grasas están más saturadas que los aceites líquidos y en este sentido  
15 requieren menos hidrógeno para la hidrogenación de dobles enlaces. Los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos también contribuyen a diferentes tipos de reacciones secundarias, tales como oligomerización/polimerización, ciclación/aromatización y reacciones de craqueo, que desactivan el catalizador, incrementan el consumo de hidrógeno y reducen el rendimiento del diésel.

20 La hidrólisis de triglicéridos también produce diglicéridos y monoglicéridos, que son productos parcialmente hidrolizados. Los triglicéridos y monoglicéridos son compuestos de superficie activa, que pueden formar emulsiones y pueden hacer más difíciles las separaciones líquido/líquido de agua y aceite. Los bio-aceites y grasas también pueden contener otras impurezas de superficie activa similares a los glicéridos, como los fosfolípidos, tal como lecitina, que presentan fósforo en su estructura. Los fosfolípidos son materiales de tipo gomoso, que pueden ser  
25 perjudiciales para los catalizadores. Los aceites y grasas naturales también contienen componentes no glicéricos. Estos son, entre otros, ceras, esteroides, tocoferoles y carotenoides, algunos metales y compuestos orgánicos de azufre además de compuestos orgánicos de nitrógeno. Estos compuestos pueden ser perjudiciales para los catalizadores o plantear otros problemas durante el procesamiento.

30 Los aceites/grasas de plantas y aceites/grasas animales contienen ácidos grasos libres, que se forman durante el procesamiento de aceites y grasas mediante la hidrólisis de triglicéridos. Los ácidos grasos libres son una clase de componentes problemáticos en bio-aceites y grasas, siendo su contenido habitual entre el 0 y el 30 % en peso. Los ácidos grasos libres son de naturaleza corrosiva, pueden atacar los materiales de la unidad de procesamiento o un catalizador y pueden promover reacciones secundarias como la formación de carboxilatos metálicos en presencia de  
35 impurezas metálicas. Debido a los ácidos grasos libres contenidos en bio-aceites y grasas, se incrementa significativamente la formación de compuestos de peso molecular pesado cuando se compara con una bio-alimentación triglicéridica que únicamente tiene pequeñas cantidades de ácidos grasos libres, normalmente por debajo del 1 % en peso.

40 La desoxigenación de aceites/grasas de plantas y aceites/grasas de animales con hidrógeno requiere bastante más hidrógeno y al mismo tiempo libera una cantidad importante de calor. El calor se produce por las reacciones de desoxigenación y por la hidrogenación de los dobles enlaces. Alimentaciones diferentes producen cantidades de calor de reacción significativamente diferentes. La variación en el calor de reacción producido depende principalmente de la hidrogenación de los dobles enlaces. La cantidad promedio de dobles enlaces por molécula de  
45 triglicéridos puede variar entre 1,5 aproximadamente hasta por encima de 5 dependiendo de la fuente del bio-aceite o grasa.

### Objetivo de la invención

50 Un objetivo de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel a partir de bio-aceites y grasas con un consumo reducido de hidrógeno.

Un objetivo adicional de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel a partir de bio-aceites y grasas con una alta selectividad y cuyo proceso da lugar a un producto con unas  
55 propiedades de fluidez en frío mejoradas sin reducir al mismo tiempo el rendimiento del diésel durante la isomerización.

Un objetivo adicional de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel de alta calidad a partir de bio-aceites y grasas con un consumo reducido de hidrógeno y un alto rendimiento de  
60 diésel.

En las reivindicaciones se proporcionan características distintivas del proceso de acuerdo con la invención.

### Definiciones

65 En el presente documento, por hidroprocesamiento se entiende el procesamiento catalítico de un material orgánico

por todos los medios de hidrógeno molecular.

En el presente documento, por hidrot ratamiento se entiende un proceso catalítico, que elimina el oxígeno de los compuestos orgánicos de oxígeno en forma de agua (hidrodesoxigenación, HDO), el azufre de los compuestos orgánicos de azufre en forma de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) (hidrodesulfuración, HDS), el nitrógeno de los compuestos orgánicos de nitrógeno en forma de amoníaco (NH<sub>3</sub>) (hidrodesnitrogenación, HDN) y los halógenos, tal como el cloruro de compuestos orgánicos de cloro en forma de ácido clorhídrico (HCl) (hidrodescloración, HDCl), normalmente bajo la influencia de un catalizador de NiMo sulfurado o CoMo sulfurado.

En el presente documento, desoxigenación se entiende que significa la eliminación de oxígeno de moléculas orgánicas, tales como derivados de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres mediante cualquiera de los medios descritos anteriormente.

En el presente documento, por hidrodesoxigenación (HDO) de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa la eliminación del oxígeno carboxílico en forma de agua por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

En el presente documento, descarboxilación y/o descarbonilación de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa la eliminación del oxígeno carboxílico en forma de CO<sub>2</sub> (descarboxilación) o en forma de CO (descarbonilación) con o sin la influencia de hidrógeno molecular. Las reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación se denominan reacciones de descarb.

En el presente documento, por hidro craqueo se entiende la descomposición catalítica de materiales hidrocarbonados orgánicos usando hidrógeno molecular a altas presiones.

En el presente documento, hidrogenación significa la saturación de dobles enlaces carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

En el presente documento, n-parafina significa alcanos normales o alcanos lineales que no contienen cadenas laterales.

En el presente documento, isoparafinas significa alcanos que tienen uno o más cadenas laterales de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, normalmente C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, normalmente mono-, di-, tri- o tetrametilalcanos.

Se debe entender que la alimentación (alimentación total) a la etapa de hidrot ratamiento comprende alimentación fresca y opcionalmente al menos un agente de dilución.

### Sumario de la invención

#### La invención se define en las reivindicaciones.

La presente invención se refiere a un proceso mejorado que comprende una etapa de hidrot ratamiento y una etapa de isomerización, para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel a partir de fuentes renovables como bioaceites y grasas, tales como aceites/grasas de plantas y aceites/grasas de animales y pescado, en particular ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y/o sus derivados en presencia de azufre. La invención se refiere al hidrot ratamiento de la alimentación que comprende triglicéridos, ácidos grasos o derivados de ácidos grasos y en particular ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y/o sus derivados o sus combinaciones, en n-parafinas con un menor consumo de hidrógeno durante el hidrot ratamiento, en presencia de azufre, seguido por la conversión de n-parafinas en alcanos ramificados de la gama diésel usando la isomerización con un alto rendimiento de diésel. El producto de aceite hidrocarbonado formado mediante este método es un componente diésel de alta calidad. En la etapa de hidrot ratamiento, la alimentación se pone en contacto con un catalizador de hidrot ratamiento sulfurado en presencia de azufre, seguido por la etapa de isomerización con un catalizador de isomerización.

#### Descripción detallada de la invención

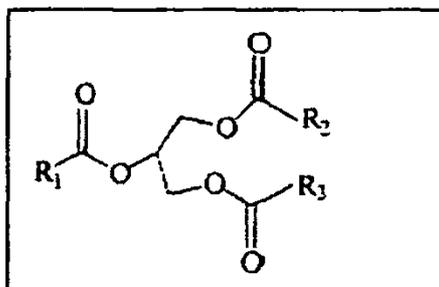
Sorprendentemente se ha comprobado que se puede reducir significativamente el consumo de hidrógeno en la etapa de hidrot ratamiento, la desoxigenación de ácidos grasos y/o de derivados de ácidos grasos y el craqueo durante la isomerización de n-parafinas mediante la adición de uno o más compuestos de azufre a la alimentación para conseguir un contenido de azufre de 50-20.000 ppm en peso, preferentemente de 1000-8000 ppm en peso, lo más preferentemente de 2000-5000 ppm en peso en la alimentación, calculado como azufre elemental, en particular cuando se usan bio-aceites o grasas que comprenden ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y/o sus derivados como alimentación fresca para la etapa de hidrot ratamiento.

#### Alimentación

El bio-aceite y/o la grasa usados como alimentación fresca en el proceso de la presente invención tienen su origen

en fuentes renovables, tales como grasas y aceites procedentes de plantas y/o animales y/o pescado y compuestos derivados de los mismos. La unidad estructural básica de un aceite/grasa de planta o vegetal o animal útil como alimentación es un triglicérido, que es un triéster de glicerol con tres moléculas de ácido graso, que tiene la estructura representada en la siguiente fórmula I:

5



**Fórmula I. Estructura de un triglicérido**

En la fórmula I, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cadenas alquílicas. Los ácidos grasos encontrados en triglicéridos naturales son casi exclusivamente ácidos grasos de un número par de carbonos. Por tanto, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> normalmente son grupos alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>23</sub>, principalmente grupos alquilo C<sub>11</sub>-C<sub>19</sub> y lo más habitualmente grupos alquilo C<sub>15</sub> o C<sub>17</sub>. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden contener dobles enlaces carbono-carbono. Estas cadenas alquílicas pueden estar saturadas, insaturadas o poliinsaturadas. Los bio-aceites adecuados son aceites y grasas de plantas y vegetales, grasas animales, aceites de pescado y sus mezclas que contienen ácidos grasos y/o de ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de dichos materiales son grasas y aceites derivados de madera y derivados de otras plantas y vegetales tales como aceite de colza, aceite de semillas de colza, aceite de canola, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, así como grasas contenidas en plantas mejoradas por medio de manipulación genética, grasas de origen animal tales como manteca de cerdo, sebo, aceite de tren y grasas contenidas en la leche, así como grasas recicladas de la industria alimentaria y sus mezclas.

Normalmente un bio-aceite o grasa, adecuado como alimentación, comprende ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, sus derivados tales como anhídridos o ésteres de ácidos grasos así como triglicéridos de ácidos grasos o sus combinaciones. Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ésteres se pueden producir mediante la hidrólisis de bio-aceites o mediante sus reacciones de fraccionamiento o esterificación de triglicéridos.

En el proceso de acuerdo con la invención, la alimentación fresca contiene al menos el 20 %, preferentemente al menos el 30 % y lo más preferentemente al menos el 40 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos o de ésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o sus combinaciones. Ejemplos de este tipo de alimentación son aceites de palma y grasas animales que contienen ácidos grasos con un menor número de carbonos, que normalmente están más saturados que los ácidos grasos C<sub>18</sub> y su tendencia a la descarboxilación es inferior que la de los ácidos grasos con un mayor número de carbonos durante la hidroxigenación. La alimentación fresca también puede comprender una alimentación de origen biológico y un hidrocarburo o hidrocarburos.

Los ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> pueden estar unidos a glicerol en forma de triglicéridos u de otros ésteres. Los triglicéridos de grasas animales y de aceite de palma contienen cantidades importantes de ácidos grasos C<sub>16</sub>, normalmente el 15-45 % en peso y en particular ácido palmítico. Otros triglicéridos vegetales contienen únicamente el 1-13 % en peso de ácidos grasos C<sub>16</sub>, por ejemplo, el aceite de semillas de colza únicamente contiene el 1-5 % en peso.

Para evitar la desactivación del catalizador y reacciones secundarias no deseadas, la alimentación debe cumplir los siguientes requisitos: la cantidad de metales alcalinos y metales alcalino-térreos, calculada como metales alcalinos y metales alcalino-térreos elementales, en la alimentación está por debajo de 10, preferentemente por debajo de 5 y lo más preferentemente por debajo de 1 ppm en peso. La cantidad de otros metales, calculada como metales elementales, en la alimentación está por debajo de 10, preferentemente por debajo de 5 y lo más preferentemente por debajo de 1 ppm en peso. La cantidad de fósforo, calculada como fósforo elemental está por debajo de 30, preferentemente por debajo de 15 y lo más preferentemente por debajo de 5 ppm en peso.

En muchos casos, la alimentación tal como un aceite vegetal o grasa animal en bruto, no es adecuada tal cual está para su procesamiento debido al alto contenido de impurezas y, de esta forma, la alimentación preferentemente se purifica usando uno o más procedimientos de purificación convencionales adecuados, antes de su introducción en la etapa de hidrotreatmento del proceso. A continuación se proporcionan ejemplos de algunos procedimientos convencionales.

5 El desgomado de aceites/grasas de plantas y aceites/grasas animales significa la eliminación de compuestos de fósforo, tales como fosfolípidos. Los aceites vegetales extraídos de disolvente con frecuencia contienen cantidades importantes de gomas, normalmente el 0,5-3 % en peso, que son mayoritariamente fosfatadas (fosfolípidos) y por tanto es necesaria una fase de desgomado de los aceites vegetales y grasas animales en bruto para eliminar los fosfolípidos y los metales presentes en los aceites y grasas en bruto. Puede haber presente hierro y también otros metales en forma de complejos de metal-fosfatada. Incluso cantidades traza de hierro son capaces de catalizar la oxidación del aceite o la grasa.

10 El desgomado se realiza lavando la alimentación a 90-105 °C, 300-500 kPa(a), con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH y agua blanda y separando las gomas formadas. Durante la fase de desgomado también se elimina de la alimentación una cantidad importante de componentes metálicos, que son perjudiciales para el catalizador de hidrotratamiento. El contenido de humedad del aceite desgomado se reduce en una secadora a 90-105 °C, 5-50 kPa(a).

15 La cantidad de ácidos grasos libres presentes en los aceites vegetales normalmente es del 1-5 % en peso y del 10-25 % en peso en grasas animales. Se pueden reducir las altas cantidades de ácidos grasos libres en una alimentación usando una fase de desacidificación, que se puede realizar, por ejemplo, mediante arrastre de vapor. Una alimentación, que opcionalmente se encuentra desgomada, normalmente se desgasifica primero a una presión de 5-10 kPa(a) a una temperatura de 90 °C aproximadamente. A continuación, el aceite obtenido se calienta hasta 250-280 °C, a 5-10 kPa(a) y se dirige hacia una columna de arrastre, en donde vapor vivo arrastra los ácidos grasos libres a 230-260 °C y desodoriza el aceite al vacío. La fracción de ácidos grasos se extrae de la cabeza de la columna.

25 Una alimentación, que opcionalmente se encuentra desgomada o refinada de otra forma convencional, se puede blanquear. En el blanqueo la alimentación desgomada o refinada se calienta y se mezcla con arcilla blanqueante natural o activada por ácidos. El blanqueo elimina diversas trazas de impurezas que proceden de las otras etapas de pretratamiento como el desgomado, tales como clorofila, carotenoides, fosfolípidos, metales, jabones y productos de oxidación. El blanqueo normalmente se realiza al vacío para minimizar la posible oxidación. El blanqueo se usa para reducir los pigmentos de color a fin de producir un aceite con un color aceptable y reducir la tendencia a la oxidación del aceite.

30 A continuación se describe con mayor detalle el proceso de acuerdo con la invención que comprende una etapa de hidrotratamiento y una etapa de isomerización.

### 35 **Etapas de hidrotratamiento**

La alimentación hacia la unidad de hidrotratamiento comprende una alimentación fresca y opcionalmente al menos un agente de dilución. El agente de dilución puede ser un hidrocarburo de origen biológico y/o de origen no biológico. En caso de que la alimentación además comprenda al menos un agente de dilución, es preferible que la alimentación contenga menos del 20 % en peso de alimentación fresca.

40 El agente de dilución también puede ser un producto reciclado procedente del proceso (reciclaje del producto) y entonces la relación de agente de dilución/alimentación fresca es de 5-30:1, preferentemente de 10-30:1 y lo más preferentemente de 12-25:1.

45 La alimentación total que comprende alimentación fresca que contiene al menos el 20 %, preferentemente al menos el 30 % y lo más preferentemente al menos el 40 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos o ésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o sus combinaciones, se hidrotrata en presencia de hidrógeno con un catalizador en condiciones de hidrotratamiento en presencia de 50-20.000 ppm en peso, preferentemente de 1000-8000 ppm en peso, lo más preferentemente de 2000-5000 ppm en peso de azufre en la alimentación total, calculado como azufre elemental.

50 En la etapa de hidrotratamiento del proceso, los ácidos grasos, los triglicéridos y los derivados de ácidos grasos se desoxigenan, desnitrogenan, desulfuran y descloran.

55 En la etapa de hidrotratamiento se pueden usar catalizadores de hidrogenación conocidos que contienen metales del grupo VIII y/o VIB del sistema periódico. Preferentemente, los catalizadores de hidrogenación son catalizadores de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo en un soporte, el soporte que es alúmina y/o sílice, como se describe, por ejemplo, en el documento FI 100248. Normalmente, se usan catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

60 En la etapa de hidrotratamiento, el intervalo de presiones se puede modificar entre 2 y 15 MPa, preferentemente entre 3 y 10 MPa y lo más preferentemente entre 4 y 8 MPa y la temperatura entre 200 y 400 °C, preferentemente entre 250 y 350 °C y lo más preferentemente entre 280 y 345 °C.

65 Se ha comprobado que la desoxigenación de los materiales de partida procedentes de fuentes renovables se puede controlar entre dos vías de reacción parcialmente alternativas: la hidrodeseoxigenación y descarboxilación y/o descarboxilación (reacciones de descarb). Se puede promover la selectividad de las reacciones de descarb y la

desoxigenación a través de las reacciones de descarb durante el hidrot ratamiento frente al catalizador de hidrot ratamiento usando un contenido de azufre de 50 - 20.000 ppm en peso en la alimentación total. El contenido específico de azufre en la alimentación es capaz de doblar la cantidad de n-parafinas formadas al eliminar el CO<sub>x</sub>. La desoxigenación completa de triglicéridos mediante reacciones de descarb teóricamente puede reducir el consumo de hidrógeno en un 60 % aproximadamente (máximo) en comparación con la desoxigenación pura por hidrógeno como se puede observar en la Tabla 3.

Se puede introducir al menos un compuesto orgánico o inorgánico de azufre junto con el hidrógeno o con la alimentación para conseguir el contenido de azufre deseado. El compuesto inorgánico de azufre puede ser, por ejemplo, H<sub>2</sub>S o azufre elemental o un compuesto de azufre puede ser un compuesto orgánico de azufre fácilmente descomponible tal como disulfuro de dimetilo, disulfuro de carbono y butiltiol o una mezcla de compuestos orgánicos de azufre fácilmente descomponibles. También es posible usar gas de refinería o corrientes líquidas que contienen compuestos descomponibles de azufre.

Sorprendentemente en los ejemplos se ha observado que con los compuestos de azufre añadidos a la alimentación, que dan lugar a contenidos de azufre de 100-10.000 ppm en peso en la alimentación, la descarboxilación de ácidos grasos de cadena corta y sus derivados, tales como ácidos grasos C<sub>16</sub>, se incrementa significativamente más que la de los ácidos grasos C<sub>18</sub>.

Cuando ácidos grasos que contienen C<sub>16</sub> y sus derivados se hidrodeseoxigenan, se forman n-parafinas C<sub>15</sub> y C<sub>16</sub>, con puntos de fusión de 9,9 °C y 18,2 °C respectivamente. La conversión de otros aceites vegetales como el aceite de semillas de colza y el aceite de soja produce casi completamente n-parafinas C<sub>17</sub> y C<sub>18</sub> con puntos de fusión significativamente superiores de 22,0 y 28,2 °C.

La hidrodeseoxigenación de los triglicéridos facilita la descomposición controlada de la molécula de triglicéridos a diferencia del craqueo incontrolado. Los dobles enlaces también se hidrogenan durante el hidrot ratamiento controlado. Los hidrocarburos ligeros y los gases formados, principalmente propanol, agua, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>, se eliminan del producto hidrot ratado.

En caso de que la alimentación fresca comprenda más del 5 % en peso de ácidos grasos libres, es preferible usar un agente de dilución o el reciclaje del producto en el proceso como se describe en la Figura 1, en la que se presenta una configuración de reactor mejorado, en particular para el control del incremento de la temperatura sobre el lecho catalítico y la formación de reacciones secundarias. En la Figura 1, se proporciona la configuración de un proceso de hidrot ratamiento, que comprende uno o más lechos catalíticos en serie, la introducción del reciclaje del producto hidrot ratado en la parte superior del primer lecho catalítico y alimentación fresca, líquido de inactivación y la introducción de hidrógeno en la parte superior de cada lecho catalítico. Esto da lugar a un mejor control de la temperatura de reacción en los lechos catalíticos y por tanto reduce las reacciones secundarias no deseadas.

En la Figura 1, el reactor de hidrot ratamiento 100 comprende dos lechos catalíticos 10 y 20. La alimentación fresca 11 se introduce en forma de corrientes 12 y 13 sobre los lechos catalíticos 10 y 20, respectivamente, y el hidrógeno en forma de corrientes 22 y 23 sobre los lechos catalíticos 10 y 20, respectivamente. La corriente de alimentación fresca 12 se mezcla primero con la corriente 41 de reciclaje del producto hidrot ratado y la corriente 43 del líquido de inactivación y la mezcla 31 resultante, diluida en la concentración de alimentación fresca, se introduce a continuación sobre el lecho catalítico 10. Para obtener una concentración de azufre necesaria en la corriente de alimentación 31, se añade la cantidad necesaria de azufre a la corriente de alimentación fresca 11 a través de la corriente 15. A medida que la mezcla 31 pasa a través del lecho catalítico 10 con la corriente de hidrógeno 22, los ácidos grasos y los derivados de ácidos grasos de la corriente de alimentación fresca 12 se convierten en los productos de reacción correspondientes. De la parte inferior del lecho catalítico 10 se extrae una corriente bifásica 32 y se mezcla con la corriente de alimentación fresca 13, la corriente de líquido de inactivación 44 y la corriente de hidrógeno 23. La mezcla de vapor-líquido 33 formada, diluida en la concentración de alimentación fresca, a continuación se introduce sobre el lecho catalítico 20 a temperatura reducida debido al efecto refrigerante del hidrógeno, el líquido de inactivación y la alimentación fresca, se pasa a través del lecho catalítico 20 y por último se extrae del lecho catalítico en forma de corriente producto 34. La corriente 34 se separa en una corriente de vapor 35 y una corriente líquida 36 en el separador a alta temperatura. La corriente de vapor 35 es rica en hidrógeno y se dirige para su tratamiento posterior. Parte de la corriente líquida 36 se devuelve al reactor 100 en forma de corriente de recirculación 40, que se divide posteriormente en la corriente de dilución 41 y la corriente de líquido de inactivación 42 total. La corriente del líquido de inactivación 42 se enfría en el intercambiador de calor 102 para proporcionar un efecto refrigerante adecuado en la parte superior de los lechos catalíticos 10 y 20. La corriente de producto hidrot ratado 51 se dirige desde la etapa de hidrot ratamiento a su procesamiento posterior.

Los lechos catalíticos 10 y 20 pueden estar situados en el mismo recipiente a presión o en recipientes a presión separados. En la realización en la que los lechos catalíticos se encuentran en los mismos recipientes a presión, como alternativa las corrientes de hidrógeno 22 y 23 se pueden introducir en el lecho catalítico 10 y a continuación se pueden pasar a través de los lechos catalíticos 10 y 20. En la realización en la que los lechos catalíticos se encuentran en recipientes a presión separados, los lechos catalíticos pueden funcionar en paralelo con corrientes de dilución, corrientes de hidrógeno y corrientes de líquido de inactivación separadas. El número de lechos catalíticos

puede ser de uno o dos o más de dos.

La distribución de azufre para la etapa de hidrotratamiento se puede introducir con la corriente de alimentación fresca 11. Como alternativa, se puede introducir la cantidad necesaria de azufre con las corrientes de hidrógeno 22 y 23 en forma de componente de azufre gaseoso tal como sulfuro de hidrógeno.

El hidrógeno se introduce en el reactor de hidrotratamiento en exceso respecto al consumo teórico de hidrógeno. Durante la etapa de hidrotratamiento, los aceites de triglicéridos, ácidos grasos y sus derivados se convierten de forma casi cuantitativa en n-parafinas sin o casi sin reacciones secundarias. Además, se forma propano a partir de la parte de glicerol de los triglicéridos, agua y CO y/o CO<sub>2</sub> procedente del oxígeno carboxílico, H<sub>2</sub>S procedente de los compuestos orgánicos de azufre y NH<sub>3</sub> procedente de los compuestos orgánicos de nitrógeno.

Usando los procedimientos descritos anteriormente en la etapa de hidrotratamiento, se consigue la temperatura necesaria para que se inicien las reacciones al comienzo de cada lecho catalítico, se limita el incremento de temperatura en los lechos catalíticos, se pueden evitar intermedios perjudiciales y parcialmente convertidos del producto y la vida del catalizador se prolonga de forma considerable. La temperatura al final del lecho catalítico se controla mediante el calor neto de las reacciones y el grado del agente de dilución usado. El agente de dilución puede ser cualquier hidrocarburo disponible, de origen biológico o no biológico. También puede ser el reciclaje del producto. Si se usa agente de dilución, el contenido de alimentación fresca respecto a la alimentación total es inferior al 20 % en peso. Si se usa el reciclaje del producto, la relación de reciclaje del producto/alimentación fresca es de 5-30:1, preferentemente de 10-30:1, más preferentemente de 12-25:1. Después de la etapa de hidrotratamiento, el producto se somete a una etapa de isomerización.

#### **Isomerización de n-parafinas formadas durante el hidrotratamiento.**

Para mejorar las propiedades en frío de los productos, es necesaria la isomerización de las n-parafinas. Durante la isomerización se forman isoparafinas ramificadas. Las isoparafinas normalmente pueden tener ramificaciones de mono-, di-, tri- o tetrametilo.

El producto obtenido a partir de la etapa de hidrotratamiento se isomeriza con un catalizador en condiciones de isomerización. La alimentación en el reactor de isomerización es una mezcla de n-parafinas puras y la composición de la alimentación se puede predecir a partir de la distribución de ácidos grasos de cada bio-aceite individual usado como alimentación para el hidrotratamiento.

La etapa de isomerización puede comprender una etapa de purificación opcional, en la que el producto de reacción procedente de la etapa de hidrotratamiento se puede purificar usando un método adecuado tal como arrastre con vapor de agua o un gas adecuado tal como un hidrocarburo ligero, nitrógeno o hidrógeno. Preferentemente, las impurezas de gases ácidos y agua se eliminan de forma tan completa como sea posible antes de que los hidrocarburos entren en contacto con el catalizador de isomerización.

En la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 2-15 MPa, preferentemente en el intervalo de 3-10 MPa, y la temperatura varía entre 200 y 500 °C, preferentemente entre 280 y 400 °C.

En la etapa de isomerización, se pueden usar catalizadores de isomerización conocidos en la técnica. Los catalizadores de isomerización adecuados contienen un tamiz molecular y/o un metal seleccionado del grupo VIII de la Tabla periódica y/o un vehículo. Preferentemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt, Pd o Ni y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub>. Los catalizadores de isomerización habituales son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SAPO-11/SiO<sub>2</sub>. La mayoría de estos catalizadores requieren la presencia de hidrógeno para reducir la desactivación del catalizador.

El producto diésel isomerizado está constituido principalmente por hidrocarburos ramificados además de hidrocarburos lineales y tiene un intervalo de ebullición de 180-350 °C. Además, se puede obtener algo de gasolina y gas.

#### **Ventajas de la invención**

El proceso de acuerdo con la invención proporciona una forma de reducir la formación de compuestos de mayor peso molecular durante el hidrotratamiento de la alimentación fresca, que puede contener ácidos grasos y sus derivados. El proceso de acuerdo con la invención proporciona la fabricación selectiva de hidrocarburos de la gama diésel a partir de aceites y grasas con un alto rendimiento de diésel y sin reacciones secundarias significativas. Los hidrocarburos ramificados se pueden fabricar a partir de aceites y grasas de plantas y vegetales así como aceites y grasas animales y de pescado usando la asistencia promovida de reacciones de descarb durante la hidrodesoxigenación y así se reduce el consumo de hidrógeno en un 20-60 %, normalmente un 20-40 %.

Durante la desoxigenación de la alimentación mediante descarboxilación y/o descarbonilación, el oxígeno se elimina en forma de CO y CO<sub>2</sub>. Las reacciones de descarb reducen el consumo de hidrógeno, teóricamente en

desoxigenación total del 60-70 % aproximadamente en comparación con la vía de hidrodesoxigenación completa, pero depende de la fuente de triglicéridos. Los ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y sus derivados normalmente tienen cantidades inferiores de dobles enlaces y su tendencia a la descarboxilación es inferior que la de los ácidos grasos de un mayor número de carbonos y sus derivados durante la hidrodesoxigenación. No obstante, sorprendentemente se comprobó que cuando había presente de 50-20.000 ppm en peso de azufre, calculada en forma de azufre elemental, en la composición que comprende alimentación fresca que contiene al menos el 20 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y/o sus derivados, la descarboxilación de ácidos grasos C<sub>16</sub> y sus derivados se incrementa significativamente más que la de los ácidos grasos C<sub>18</sub> y sus derivados. Esto produce un consumo de hidrógeno aún menor. Los compuestos de azufre añadidos en la alimentación de hidrodesoxigenación facilitan el control de la estabilidad del catalizador y reducen el consumo de hidrógeno. La alimentación de tipo aceite de palma o grasa animal, que contiene más derivados de ácidos grasos saturados, produce menos calor.

También se ha comprobado que alimentaciones que tienen un alto contenido de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y/o sus derivados reducen el consumo de hidrógeno en la etapa de isomerización y también mejoran las propiedades en frío del combustible diésel. El rendimiento de hidrocarburos de la gama diésel se incrementa en particular durante la isomerización de n-parafinas debido al menor craqueo de las n-parafinas formadas a partir de la alimentación derivada de ácidos grasos en el hidrot ratamiento. Las n-parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub> formadas durante el hidrot ratamiento requieren una menor conversión y una menor temperatura de reacción durante la isomerización para mantener las mismas propiedades en frío del diésel y así reducen significativamente el grado de craqueo y de formación de coque en comparación con n-parafinas más pesadas. Como alternativa, se pueden conseguir propiedades en frío mejoradas a la misma temperatura de reacción sin pérdida de rendimiento. La estabilidad de los catalizadores durante el hidrot ratamiento y la isomerización se incrementa.

La invención se ilustra a continuación con ejemplos que presentan algunas realizaciones preferibles de la invención. No obstante, es evidente para el experto en la materia que el ámbito de la invención no se pretende que quede limitado a estos ejemplos.

### Ejemplos

#### 30 Ejemplo 1. Efecto del contenido de azufre de la alimentación total

Se usó aceite de palma que contiene el 0,3 % en superficie de ácidos grasos libres como alimentación fresca, junto con reciclaje del producto 5:1 en presencia de hidrógeno. El contenido de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos en la alimentación fresca era de 58,3 % en peso. La alimentación total contenía metales alcalinos y metales alcalino-térreos, calculados como metales alcalinos y metales alcalino-térreos elementales en una cantidad por debajo de 10 ppm en peso. La cantidad de otros metales, calculada como metales elementales, en la alimentación estaba por debajo de 10 ppm en peso. La cantidad de fósforo, calculada como fósforo elemental estaba por debajo de 30 ppm en peso.

Durante los ensayos se usaron diversas cantidades de disulfuro de dimetilo en la alimentación total. La temperatura de reacción era de 305 °C, la presión del reactor era de 5 MPa y la velocidad espacial era de 0,5 g/g para la alimentación fresca. Un mayor contenido de azufre en la alimentación incrementaba significativamente las reacciones de desoxigenación totales a través del CO y CO<sub>2</sub> (reacciones de descarb, producción de n-parafinas de un carbono menos que el ácido graso original) en lugar de la desoxigenación por hidrógeno (HDO, producción de n-parafinas del mismo número de carbonos que el ácido graso original). No obstante, las reacciones de descarb de ácidos grasos C<sub>16</sub> se incrementaban más significativamente que las reacciones de descarb de ácidos grasos superiores C<sub>18</sub> o C<sub>20</sub>. Un alto contenido de azufre en la alimentación redujo la actividad de hidrogenación de dobles enlaces del catalizador y también redujo las reacciones de descarb, como se puede observar en la Tabla 1, en la que se presenta el efecto del contenido de azufre de la alimentación total calculada como azufre elemental, sobre el porcentaje de descarb de ácidos grasos con diferente número de carbonos observada en el aceite producto ( % de descarb calculado a partir de la alimentación fresca). La Tabla 2 desvela el incremento relativo de las reacciones de descarb en comparación con la alimentación con 100 ppm en peso de azufre y la Tabla 3 presenta la reducción teórica del consumo de hidrógeno debido a las reacciones de descarb.

55 Tabla 1. Efecto del contenido de azufre de la alimentación total calculado como azufre elemental

	Azufre 100 ppm en peso	Azufre 570 ppm en peso	Azufre 1000 ppm en peso	Azufre 3000 ppm en peso	Azufre 5000 ppm en peso	Azufre 10.000 ppm en peso
C <sub>15</sub> /(C <sub>15</sub> + C <sub>16</sub> )	29,1 %	45,6 %	52,6 %	55,1 %	56,2 %	47,5 %
C <sub>17</sub> /(C <sub>17</sub> + C <sub>18</sub> )	30,2 %	37,5 %	40,1 %	42,5 %	43,3 %	39,7 %
C <sub>19</sub> /(C <sub>19</sub> + C <sub>20</sub> )	36,6 %	43,4 %	46,0 %	48,1 %	49,2 %	46,5 %
% de descarb total	32,0 %	42,2 %	46,2 %	48,6 %	49,5 %	44,6 %

Tabla 2. Incremento relativo de las reacciones de descarb

	<b>Azufre 570 ppm vs 100 ppm</b>	<b>Azufre 1000 ppm vs 100 ppm</b>	<b>Azufre 3000 ppm vs 100 ppm</b>	<b>Azufre 5000 ppm vs 100 ppm</b>	<b>Azufre 10.000 ppm vs 100 ppm</b>
C <sub>16</sub>	56,8 %	80,9 %	89,5 %	93,2 %	63,3 %
C <sub>18</sub>	24,1 %	32,7 %	40,7 %	43,2 %	31,4 %
C <sub>20</sub>	18,7 %	25,7 %	31,5 %	34,4 %	27,1 %
Cantidad	31,9 %	44,6 %	52,0 %	55,0 %	39,5 %

Tabla 3. Consumo teórico hidrógeno con y sin reacciones de descarb

	<b>Aceite de colza</b>	<b>Estearina de palma</b>	<b>Aceite de palma</b>	<b>Grasa animal</b>
<b>Consumo de hidrógeno (moléculas de H<sub>2</sub> por triglicéridos), 100 % de desoxigenación por hidrodesoxigenación</b>				
Agua	6	6	6	6
Hidrógeno sust.	6	6	6	6
Dobles enlaces	4	1,16	1,8	2
Total	16	13,16	13,8	14
<b>Consumo de hidrógeno (moléculas de H<sub>2</sub> por triglicéridos), 100 % de desoxigenación por reacciones de descarb</b>				
Agua	0	0	0	0
Hidrógeno sust.	3	3	3	3
Dobles enlaces	4	1,16	1,8	2
Cantidad	7	4,16	4,8	5
<b>Reducción de H<sub>2</sub> (max)</b>	<b>56 %</b>	<b>68 %</b>	<b>65 %</b>	<b>64 %</b>

5 **Ejemplo 2. Efecto de los ácidos grasos C<sub>16</sub> sobre el craqueo durante la isomerización y rendimiento del diésel al mismo nivel del punto de fluidez con una alimentación de aceite de palma**

Se usó aceite de palma que contiene el 44,8 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos en la alimentación fresca. Se añadió disulfuro de dimetilo al aceite de palma para obtener un contenido de azufre de 600 ppm en peso aproximadamente en la alimentación, calculada como azufre elemental. La pureza de la alimentación era idéntica a la del Ejemplo 1, pero la cantidad de ácidos grasos libres era del 0,2 % en superficie. No se usó agente de dilución. La alimentación se hidrotrató a 305 °C en presencia de hidrógeno, la presión del reactor era de 5 MPa y la velocidad espacial era de 2 g/g para la alimentación fresca. Los productos contenían principalmente n-parafinas. Las alimentaciones de n-parafinas se isomerizaron a 317 °C, 4 MPa y la WHSV era de 3 l/h en presencia de hidrógeno. El catalizador (A) contenía Pt, SAPO-11 y un soporte de alúmina. La cantidad de hidrocarburos > C<sub>10</sub> era del 97 % en peso en el producto. El punto de nube del producto líquido era de -22 °C. Los resultados del análisis del producto se proporcionan en la Tabla 4.

Se realizó un ensayo comparativo con una alimentación de aceite de semillas de colza. El aceite de semillas de colza contenía el 4,5 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos. El aceite de colza se hidrotrató y se isomerizó en las mismas condiciones de reacción que se han descrito anteriormente. La cantidad de hidrocarburos > C<sub>10</sub> era del 96 % en peso en el producto. El punto de nube del producto líquido era de -15 °C. Los resultados del análisis del producto se proporcionan en la Tabla 4.

25 **Ejemplo 3. Efecto de ácidos grasos C<sub>16</sub> sobre el punto de fluidez de aceite diésel isomerizado al mismo rendimiento de diésel con una alimentación de aceite de palma**

El aceite de palma hidrotratado obtenido en el Ejemplo 2 se isomerizó a 312 °C, 4 MPa y la WHSV era de 3 l/h en presencia de hidrógeno con catalizador. Esto dio un producto líquido con un punto de nube de -14 °C. La cantidad de hidrocarburos > C<sub>10</sub> ahora era del 98 % en peso en el producto. Del punto de inflamación y de la curva de destilación de los productos se puede concluir una cantidad pequeña de hidrocarburos más ligeros, como se puede observar en la Tabla 4, que presenta los resultados del análisis de productos hidrotratados e isomerizados a partir de aceite de semillas de colza y aceite de palma y HRO = aceite de semillas de colza hidrotratado, HPO = aceite de palma hidrotratado.

35

Tabla 4. Resultados de análisis de productos hidrotratados e isomerizados a partir de aceite de semillas de colza y aceite de palma

Alimentación	Procedimiento	Unidades	HRO	HPO	HPO
Isomerización T		°C	317	317	312
Densidad 15 °C	EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	782,7	779.2	779.3
Punto de nube	ASTM D5773	°C	-15	-22	-14
Punto de fluidez	ASTM D5949	°C	-24	-33	-24
CFPP	ES 116	°C	-15	-22	-15
Punto de inflamación	EN 22719	°C	52	53	65
Destilación	TA	°C	117	123	185
EN ISO 3405	5 % en volumen	°C	274	264	268
	10 % en volumen	°C	282	270	274
	30 % en volumen	°C	290	279	280
	50 % en volumen	°C	292	283	283
	70 % en volumen	°C	294	287	287
	90 % en volumen	°C	299	294	294
	95 % en volumen	°C	306	298	299
	TL	°C	327	311	308

5 **Ejemplo 4. Efecto de ácidos grasos C<sub>16</sub> sobre el craqueo durante la isomerización y rendimiento diésel al mismo nivel de punto de fluidez con alimentación de grasa animal**

Se usó grasa animal que contiene el 30 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos como alimentación fresca. La alimentación contenía metales alcalinos y metales alcalino-térreos, calculados como metales alcalinos y metales alcalino-térreos elementales en una cantidad por debajo de 10 ppm en peso. La cantidad de otros metales en la alimentación, calculada como metales elementales, estaba por debajo de 10 ppm en peso. La cantidad de fósforo, calculada como fósforo elemental estaba por debajo de 30 ppm en peso. Se añadió disulfuro de dimetilo a grasa animal para obtener un contenido de azufre de 100 ppm en peso aproximadamente en la alimentación. La alimentación fresca contenía el 0,6 % en superficie de ácidos grasos libres. La alimentación se hidrotrató a 300 °C en presencia de hidrógeno, la presión del reactor era de 5 MPa y la velocidad espacial era de 2 g/g para la alimentación fresca sin agente de dilución. Los productos contenían principalmente n-parafinas. Las alimentaciones de n-parafinas se isomerizaron a 316 °C, 4 MPa y la WHSV era de 1,5 l/h en presencia de hidrógeno. El catalizador (B) contenía Pt, SAPO-11 y un soporte de alúmina. La cantidad de hidrocarburos > C<sub>10</sub> era del 95 % en peso en el producto. El punto de nube del producto líquido era de -20 °C.

20 Como ejemplo comparativo, el aceite de semillas de colza se hidrotrató y se isomerizó en las mismas condiciones de reacción que se han descrito anteriormente. El aceite de semillas de colza contenía el 4,5 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos. En el producto isomerizado, la cantidad hidrocarburos >C<sub>10</sub> era del 95 % en peso. El punto de nube del producto líquido era de -14 °C.

25 **Ejemplo 5. Efecto de ácidos grasos C<sub>16</sub> sobre el punto de fluidez de aceite diésel isomerizado al mismo rendimiento de diésel con alimentación de grasa animal**

30 La grasa animal hidrotratada obtenida en el Ejemplo 4 se isomerizó a 312 °C, 4 MPa y la WHSV era de 1,5 l/h en presencia de hidrógeno con catalizador B. Esto dio un producto líquido con un punto de nube de -13 °C. La cantidad de hidrocarburos > C<sub>10</sub> ahora era del 98 % en peso.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de hidrocarburos de la gama diésel en el que una alimentación se hidrotrota en una etapa de hidrotrotaamiento y se isomeriza en una etapa de isomerización, **caracterizado por que** la alimentación comprende alimentación fresca que contiene al menos el 20 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos o de ésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o de sus combinaciones y la alimentación total contiene 50-20.000 ppm en peso de azufre calculado como azufre elemental; en el que la alimentación fresca es de origen biológico, seleccionada entre aceites/grasas vegetales, grasas/aceites animales, grasas/aceites de pescado, grasas contenidas en plantas mejoradas por medio de manipulación genética, grasas recicladas de la industria alimentaria y sus mezclas.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la alimentación fresca contiene al menos el 30 % en peso y preferentemente al menos el 40 % en peso de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> de triglicéridos o de ésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o de sus combinaciones.
3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la alimentación fresca contiene más del 5 % en peso de ácidos grasos libres.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** la alimentación contiene menos de 10 ppm en peso de metales alcalinos y metales alcalino-térreos, calculado como metales alcalinos y metales alcalino-térreos elementales, menos de 10 ppm en peso de otros metales, calculado como metales elementales y menos de 30 ppm en peso de fósforo, calculado como fósforo elemental.
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado por que** la alimentación comprende menos del 20 % en peso de alimentación fresca y además al menos un agente de dilución.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el agente de dilución es un agente de dilución seleccionado entre hidrocarburos y productos reciclados del proceso o sus mezclas y la relación de agente de dilución/alimentación fresca es de 5-30:1, preferentemente de 10-30:1 y lo más preferentemente de 12-25:1.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado por que** la alimentación contiene 1000-8000 ppm en peso y preferentemente 2000-5000 ppm en peso de azufre calculado como azufre elemental.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado por que** a la alimentación se le añade al menos un compuesto orgánico o inorgánico de azufre o un gas de refinería y/o una corriente líquida que contiene compuestos de azufre.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado por que** la alimentación fresca comprende una alimentación de origen biológico y un hidrocarburo/hidrocarburos.
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado por que** en la etapa de hidrotrotaamiento se usa un sistema de lecho catalítico que comprende uno o más lechos catalíticos.
11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 anteriores, **caracterizado por que** en la etapa de hidrotrotaamiento, la presión varía en el intervalo de 2-15 MPa, preferentemente en el intervalo de 3-10 MPa, la temperatura varía entre 200 y 400 °C preferentemente entre 250 y 350 °C y lo más preferentemente entre 280 y 345 °C.
12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11 anteriores, **caracterizado por que** en la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 2-15 MPa, preferentemente en el intervalo de 3-10 MPa y la temperatura varía entre 200 y 500 °C, preferentemente entre 280 y 400 °C.
13. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12 anteriores, **caracterizado por que** el tratamiento se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación, conteniendo dicho catalizador de hidrogenación un metal de los grupos VIII y/o VIB del sistema periódico.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** el catalizador de hidrotrotaamiento es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, el soporte que es alúmina y/o sílice.
15. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14 anteriores, **caracterizado por que** en la etapa de isomerización se usa un catalizador de isomerización que contiene un tamiz molecular.
16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización comprende un metal de los elementos del grupo VIII.

17. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .

5 18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-17, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt o Pd o Ni y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .

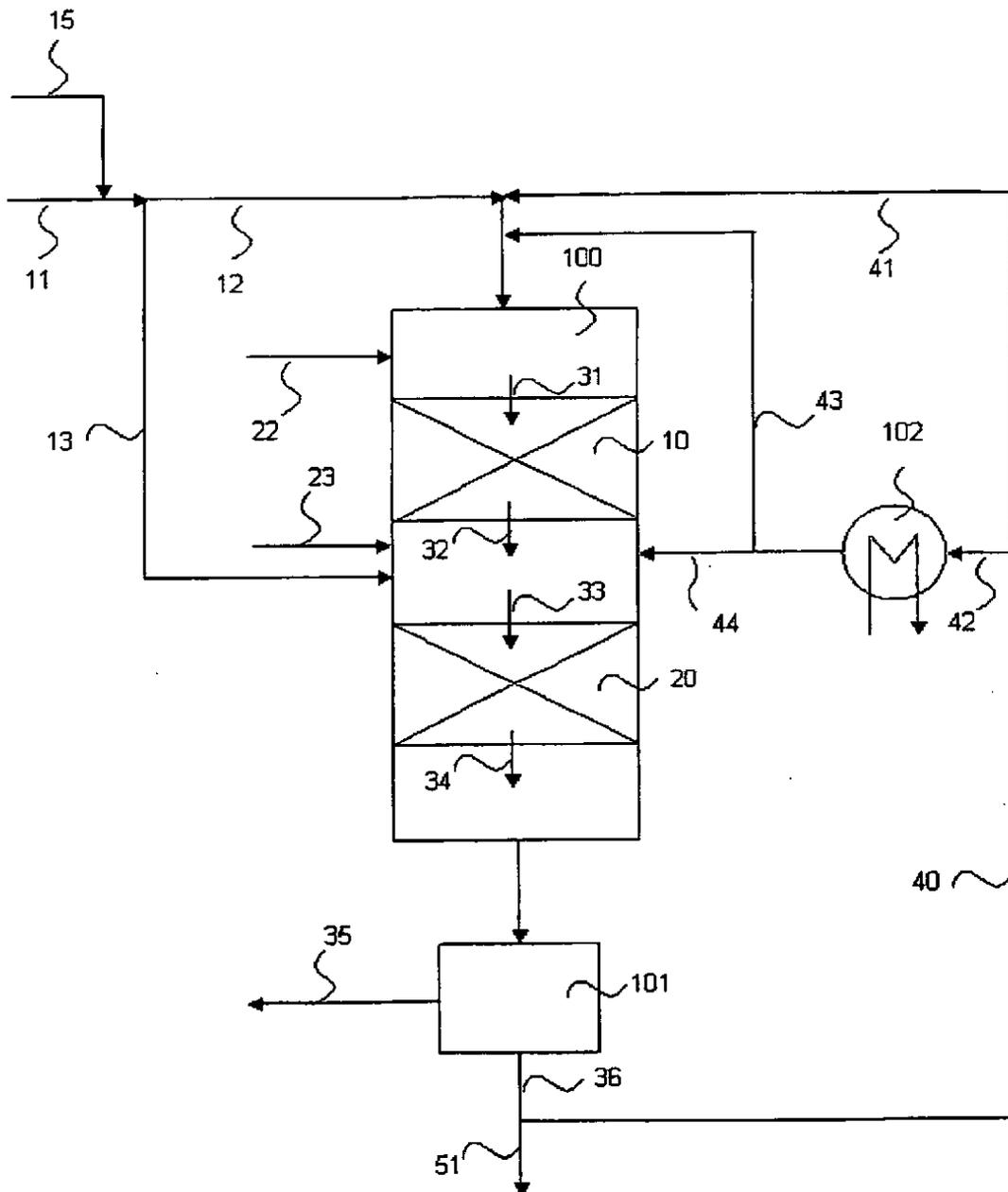


Fig. 1