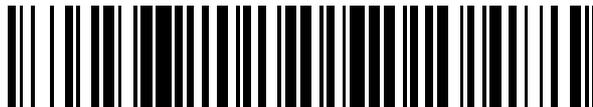


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 259**

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 05014428 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 1741768**

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;  
SAVOLAINEN, PEKKA;  
GRÖNQVIST, JOHAN;  
PUROLA, VELI-MATTI y  
ALOPAEUS, VILLE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 550 259 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 en el intervalo del diésel

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos, particularmente hidrocarburos en el intervalo del diésel, a partir de aceites y grasas biológicos, en el que se reduce la formación de compuestos de mayor peso molecular. La invención también se refiere al procesamiento de materia prima que contiene ácidos grasos libres, usando una alta relación de recirculación de producto/aceite fresco a temperaturas de reacción reducidas.

**Antecedentes de la invención**

15 Los intereses medioambientales y una creciente demanda de combustible diésel, especialmente en Europa, animan a los productores de combustible a emplear fuentes renovables disponibles más intensamente. En la fabricación de combustibles diésel basados en materiales de partida biológicos, el principal interés se ha concentrado en aceites vegetales y grasas animales que comprenden triglicéridos de ácidos grasos. Cadenas de hidrocarburos largas, lineales y principalmente saturadas de ácidos grasos se corresponden químicamente con los hidrocarburos presentes en los combustibles diésel. Sin embargo, los aceites vegetales puros muestran propiedades inferiores, particularmente extrema viscosidad y mala estabilidad, y, por tanto, su uso en los combustibles para transporte está limitado.

25 Enfoques convencionales para convertir aceites vegetales u otros derivados de ácidos grasos en combustibles líquidos comprenden transesterificación, hidrotratamiento catalítico, hidrocrqueo, craqueo catalítico sin hidrógeno y craqueo térmico, entre otros. Normalmente, los triglicéridos, que forman el principal componente en los aceites vegetales, se convierten en los ésteres correspondientes por la reacción de transesterificación con un alcohol en presencia de catalizadores. El producto obtenido es éster alquílico de ácidos grasos, lo más comúnmente éster metílico de ácidos grasos (FAME). Sin embargo, las malas propiedades a baja temperatura del FAME limitan su amplio uso en regiones con condiciones climáticas más frías.

35 Dichas propiedades son el resultado de la naturaleza de la cadena lineal de la molécula de FAME y así se necesitan dobles enlaces con el fin de crear propiedades de flujo en frío incluso tolerables. Sin embargo, los dobles enlaces carbono-carbono y los grupos éster disminuyen la estabilidad de los ésteres de ácidos grasos, que es una desventaja importante de la tecnología de la transesterificación. Además, Schmidt, K., Gerpen J.V.: SAE paper 961086 enseña que la presencia de oxígeno en ésteres produce emisiones mayores no deseables de NO<sub>x</sub>, en comparación con combustibles diésel convencionales.

40 El oxígeno no deseado puede eliminarse de los ácidos grasos o sus ésteres por reacciones de desoxigenación. La desoxigenación de aceites y grasas biológicos, que son aceites y grasas basados en material biológico, para producir hidrocarburos adecuados como productos de combustible diésel, puede llevarse a cabo por hidroprocesamiento catalítico, tal como hidrocrqueo, pero también pueden utilizarse condiciones de hidrotratamiento más controladas.

45 Durante el hidrotratamiento, particularmente la hidrodeseoxigenación, los grupos que contienen oxígeno se hacen reaccionar con hidrógeno y se eliminan mediante la formación de agua y, por tanto, esta reacción requiere cantidades de hidrógeno bastante altas. Debido a la naturaleza altamente exotérmica de estas reacciones, el control del calor de reacción es extremadamente importante. Aceites/grasas vegetales o aceites/grasas animales impuros, altas temperaturas de reacción, control insuficiente de la temperatura de reacción o baja disponibilidad de hidrógeno en la corriente de alimentación pueden producir reacciones laterales no deseadas, tales como craqueo, polimerización, cetonización, ciclación y aromatización, y coquización del catalizador. Estas reacciones secundarias también disminuyen el rendimiento y las propiedades de la fracción de diésel obtenida.

55 Las alimentaciones insaturadas y los ácidos grasos libres en aceites y grasas biológicos pueden también promover la formación de compuestos de peso molecular elevado, que pueden producir la obstrucción de la sección de precalentamiento y disminuir la actividad y vida del catalizador.

60 La composición del ácido graso, tamaño y grado de saturación del ácido graso pueden variar considerablemente en materia prima de origen diferente. El punto de fusión del aceite o grasa biológico es principalmente una consecuencia del grado de saturación. Las grasas están más saturadas que los aceites líquidos y a este respecto necesitan menos hidrógeno para la hidrogenación de los dobles enlaces. Los dobles enlaces en una cadena de ácido graso también promueven diferentes tipos de reacciones secundarias, tales como reacciones de oligomerización/polimerización, ciclación/aromatización y de craqueo, que desactivan el catalizador, aumentan el consumo de hidrógeno y reducen el rendimiento del diésel.

65 Los aceites/grasas vegetales y los aceites/grasas animales puede contener normalmente 0-30 % de ácidos grasos

- libres, que se forman durante la hidrólisis enzimática de triglicéridos, especialmente cuando las semillas de aceite se mantienen en atmósfera húmeda. También pueden formarse ácidos grasos libres durante la purificación de aceites y grasas biológicos, especialmente durante el lavado cáustico, es decir, la hidrólisis catalizada por álcali. La cantidad de ácidos grasos libres presente en los aceites de planta/vegetales normalmente es del 1-5 % en peso y en grasa animal del 10-25 % en peso. Los ácidos grasos libres son de naturaleza corrosiva, pueden atacar materiales de la unidad o catalizador y pueden promover algunas reacciones secundarias. Los ácidos grasos libres reaccionan muy eficazmente con impurezas metálicas produciendo carboxilatos metálicos, que promueven la química de reacciones secundarias.
- 10 Los ácidos grasos también pueden promover la formación de compuestos pesados. El intervalo de ebullición de estos compuestos pesados es diferente del intervalo del combustible diésel y puede acortar la vida del catalizador de isomerización. Debido a los ácidos grasos libres contenidos en los aceites y grasas biológicos, la formación de compuestos de peso molecular elevado aumenta significativamente en comparación con alimentaciones biológicas triglicéridicas, que solo tienen una baja cantidad de ácidos grasos libres (<1 %).
- 15 Los materiales de partida biológicos frecuentemente contienen compuestos metálicos, compuestos orgánicos de nitrógeno, azufre y de fósforo, que son inhibidores y venenos del catalizador conocidos y que reducen inevitablemente la vida en servicio del catalizador y que necesitan regeneración o cambio del catalizador más frecuente. Los metales en aceites/grasas biológicos se forman inevitablemente sobre la superficie del catalizador y cambian la actividad y selectividad del catalizador. Los metales pueden promover algunas reacciones secundarias, pero el bloqueo de los sitios activos del catalizador normalmente disminuye la actividad y así deben eliminarse impurezas metálicas tales como compuestos de Na, Ca, y Mg tan eficazmente como sea posible.
- 20 La hidrólisis de triglicéridos produce también diglicéridos y monoglicéridos, que son productos parcialmente hidrolizados. Los diglicéridos y monoglicéridos son compuestos tensioactivos, que pueden formar emulsiones y hacer más difíciles las separaciones líquido/líquido de agua y aceite. Los aceites y grasas biológicos también pueden contener otras impurezas tensioactivas tipo glicéridos como fosfolípidos (por ejemplo, lecitina), que tienen fósforo en sus estructuras. Los fosfolípidos son materiales tipo goma que pueden ser perjudiciales para los catalizadores. Los aceites y grasas naturales también contienen otros tipos de componentes, tales como 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 en el procesamiento.
- 25 Las patentes US 4.992.605 y US 5.705.722 describen procesos para la producción de aditivos para combustibles diésel por conversión de aceites biológicos en hidrocarburos saturados bajo condiciones de hidroprocesamiento con catalizadores de CoMo y NiMo. El proceso opera a altas temperaturas de 350-450 °C y produce n-parafinas y otros hidrocarburos. El producto tiene un alto número de cetano, pero malas propiedades en frío (punto de fusión >20 °C), que limita la cantidad de producto que puede combinarse en combustibles diésel convencionales durante el verano y previene su uso durante el invierno. Se observó la formación de compuestos pesados con un punto de ebullición superior a 343 °C, especialmente cuando se usó una fracción de ácido graso como alimentación. Se llegó a la conclusión de una temperatura de reacción con un límite inferior de 350 °C como requisito para la operación libre de problemas.
- 30 Se desvela un proceso de dos etapas en el documento FI 100248 para producir destilados medios a partir de aceite vegetal hidrogenando ácidos grasos o triglicéridos de origen de aceite vegetal usando catalizadores de eliminación de azufre comerciales, tales como NiMo y CoMo, para dar n-parafinas, seguido de isomerizando dichas n-parafinas usando tamices moleculares o zeolitas que contienen metal para obtener parafinas de cadena ramificada. El hidrotrotamiento se llevó a cabo a temperaturas de reacción bastante altas de 330-450 °C, preferentemente 390 °C. La hidrogenación de ácidos grasos a aquellas altas temperaturas conduce a vida del catalizador acortada resultante de la coquización y formación de productos secundarios.
- 35 El documento EP 1 396 531 describe un proceso que contiene al menos dos etapas, siendo la primera una etapa de hidrodeseoxigenación y siendo la segunda una etapa de hidroisomerización que utiliza el principio de flujo en contracorriente, y usando material de partida biológico que contiene ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos como materia prima. El proceso comprende una etapa de arrastre opcional.
- 40 La desoxigenación de aceites/grasas vegetales y grasas animales con hidrógeno usa una gran cantidad de hidrógeno y al mismo tiempo libera una cantidad significativa de calor. El calor se produce de las reacciones de desoxigenación y de la hidrogenación de dobles enlaces. Diferentes materias primas producen cantidades significativamente diferentes de calor de reacción. La variación del calor de reacción producida depende principalmente de la hidrogenación de dobles enlaces. La cantidad promedio de dobles enlaces por molécula de triglicérido puede variar de aproximadamente 1,5 a más de 5 dependiendo de la fuente de aceite o grasa biológico.
- 45 El documento FR 2.607.803 describe un proceso para el hidrocrackeo de aceites vegetales o sus derivados de ácidos grasos bajo presión para dar hidrocarburos y a cierto grado ácido. El catalizador contiene un metal dispersado sobre un soporte. Una temperatura alta de 370 °C no produjo la eliminación completa del oxígeno o alta

selectividad de n-parafinas. La mezcla de productos formada contuvo también algunos compuestos de ácidos grasos intermedios.

5 La formación de agua durante el hidrot ratamiento resulta de la desoxigenación del oxígeno de triglicéridos por medio de hidrógeno (hidrodesoxigenación). La desoxigenación bajo condiciones de hidrodesoxigenación va de algún modo acompañada por una vía de reacción de descarboxilación y una vía de reacción de descarbonilación. La desoxigenación de derivados de ácidos grasos por reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación forma óxidos de carbono (CO<sub>2</sub> y CO) y cadenas de hidrocarburos alifáticos con un átomo de carbono menos que en la molécula de ácidos grasos original. Reacciones de descarb significa aquí reacciones de descarboxilación y/o de

10 descarbonilación.  
La factibilidad de la descarboxilación varía enormemente con el tipo de ácido carboxílico o derivado del mismo usado como material de partida. Los ácidos alfa-hidroxi, alfa-carbonil y dicarboxílicos son formas activadas y así se desoxigenan más fácilmente por reacciones de descarb. Los ácidos alifáticos saturados no se activan de esta forma y generalmente son difíciles de desoxigenar mediante reacciones de descarb.

15 La descarboxilación de ácidos carboxílicos a hidrocarburos poniendo en contacto ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos se sugirió por Maier, W. F. et al: Chemische Berichte (1982), 115(2), 808-12. Maier et al probaron 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 reactante se pasaron a través de un lecho catalítico junto con hidrógeno. El hexano representó el producto principal de la descarboxilación del compuesto probado ácido heptanoico. Cuando se usó nitrógeno en lugar de hidrógeno no se observó descarboxilación.

20 La patente US 4.554.397 desvela un proceso para la fabricación de olefinas lineales a partir de ácidos grasos saturados o ésteres, sugiriendo un sistema catalítico que consiste en níquel y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plomo, estaño y germanio. Con otros catalizadores, tales como Pd/C, se observaron baja actividad catalítica y craqueo en hidrocarburos saturados, o la formación de cetonas cuando se usó Ni Raney.

### 30 **Objetivo de la invención**

Un objetivo de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo del diésel a partir de aceites y grasas biológicos, con alta selectividad, esencialmente sin reacciones secundarias y con alto rendimiento del diésel.

35 Otro objetivo de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo del diésel a partir de aceites y grasas biológicos, en el que disminuye la cantidad de compuestos de peso molecular alto formados durante el hidrot ratamiento y aumenta la estabilidad del catalizador.

40 Un objetivo todavía adicional de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo del diésel a partir de aceites y grasas biológicos, en el que el hidrot ratamiento de la materia prima de triglicéridos que contiene ácidos grasos libres se lleva a cabo usando dilución de la alimentación fresca y temperatura de reacción reducida.

45 Un objetivo todavía adicional de la invención es un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo del diésel a partir de aceites y grasas biológicos, proceso que produce componente de diésel de alta calidad con alto rendimiento.

Rasgos característicos del proceso según la invención se proporcionan en las reivindicaciones.

### 50 **Definiciones**

Aquí, hidroprocesamiento se entiende como el procesamiento catalítico de material orgánico por medio de hidrógeno molecular.

55 Aquí, hidrot ratamiento se entiende como un proceso catalítico, que elimina oxígeno de compuestos orgánicos de oxígeno como agua (hidrodesoxigenación, HDO), azufre de compuestos orgánicos de azufre como sulfuro de dihidrógeno (H<sub>2</sub>S) (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno de compuestos orgánicos de nitrógeno como amoniaco (NH<sub>3</sub>) (hidrodesnitrógenación, HDN) y halógenos, por ejemplo cloro de compuestos orgánicos de cloruro como ácido clorhídrico (HCl) (hidrodescloración, HDCl), normalmente bajo la influencia de catalizadores de NiMo sulfurizados o de CoMo sulfurizados.

Aquí, desoxigenación se entiende que significa la eliminación de oxígeno de moléculas orgánicas, tales como derivados de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres mediante cualquier medio previamente descrito.

65 Aquí, hidrodesoxigenación (HDO) de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa la eliminación del oxígeno del carboxilo como agua por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia

de catalizador.

Aquí, descarboxilación y/o descarbonilación de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa la eliminación del oxígeno del carboxilo como CO<sub>2</sub> (descarboxilación) o como CO (descarbonilación) con o sin la influencia de hidrógeno molecular. Las reacciones de descarboxilación y descarbonilación, tanto juntas como solas, se denominan reacciones de descarb.

Aquí, hidrocrackeo se entiende como la descomposición catalítica de materiales de hidrocarburos orgánicos usando hidrógeno molecular a altas presiones.

Aquí, hidrogenación significa la saturación de dobles enlaces carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

Aquí, n-parafinas significa alcanos normales o alcanos lineales que no contienen cadenas laterales.

Aquí, isoparafinas significa alcanos que tienen una 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.

La alimentación (alimentación total) a la unidad de hidrot ratamiento se entiende aquí que comprende la alimentación fresca y 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 para la fabricación de hidrocarburos a partir de fuentes renovables, tales como aceites/grasas vegetales y aceites/grasas animales, que comprende una etapa de hidrot ratamiento y opcionalmente una etapa de isomerización. Particularmente, la invención se refiere a la transformación de los materiales de partida, que comprenden triglicéridos, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos o combinaciones de los mismos, en n-parafinas con formación reducida de hidrocarburos de alto peso molecular usando dilución de la alimentación fresca y temperatura de reacción reducida en la etapa de hidrot ratamiento y opcionalmente convirtiendo las n-parafinas obtenidas en alcanos ramificados en el intervalo del diésel usando isomerización, con alto rendimiento del diésel. La etapa de hidrot ratamiento se lleva a cabo poniendo en contacto la alimentación que comprende alimentación fresca y al menos un agente de dilución con un catalizador de hidrot ratamiento bajo condiciones de hidrot ratamiento. Entonces, el producto obtenido se isomeriza opcionalmente con un catalizador de isomerización bajo condiciones de isomerización. El aceite de hidrocarburo formado mediante este proceso es un componente de diésel de alta calidad.

### Descripción detallada de la invención

Se encontró sorprendentemente que la dilución de la alimentación fresca en la etapa de hidrot ratamiento, en combinación con temperatura de reacción reducida, reduce las reacciones secundarias no deseadas y mejora la selectividad de la reacción, particularmente cuando se usa un material de partida que contiene ácidos grasos libres. El agente de dilución puede ser un hidrocarburo de origen biológico y/u origen no biológico. El agente de dilución también puede ser producto recirculado del proceso (recirculación de producto). La relación de agente de dilución / alimentación fresca es 5-30:1, preferentemente 10-30:1, y lo más preferentemente 12-25:1.

Una realización preferible de la invención y de la etapa de hidrot ratamiento se ilustra en la Figura 1, en la que se proporciona una configuración de proceso de hidrot ratamiento, que comprende uno o más lechos de catalizador en serie, introducción de recirculación de producto hidrot ratado por la parte superior del primer lecho de catalizador y alimentación fresca, introducción de líquido de inactivación y de hidrógeno por la parte superior de cada lecho de catalizador. Esto produce control mejorado de la temperatura de reacción en los lechos de catalizador y de ahí que disminuyan las reacciones secundarias no deseadas.

En la Figura 1, el reactor de hidrot ratamiento 100 comprende dos lechos de catalizador 10 y 20. La alimentación fresca 11 se introduce como las corrientes 12 y 13 sobre los lechos de catalizador 10 y 20, respectivamente, y el hidrógeno como la corriente 22 y 23 sobre los lechos de catalizador 10 y 20, respectivamente. La corriente de alimentación fresca 12 se mezcla primero con la corriente de recirculación de producto hidrot ratado 41 y la corriente de líquido de inactivación 43 y la mezcla resultante 31, diluida en la concentración de alimentación fresca, se introduce entonces sobre el lecho de catalizador 10. Con el fin de obtener una concentración de azufre requerida en la corriente de alimentación 31, la cantidad requerida de compensación de azufre se añade a la corriente de alimentación fresca 11 mediante la corriente 15. A medida que la mezcla 31 pasa a través del lecho de catalizador 10 con la corriente de hidrógeno 22, los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos de la corriente de alimentación fresca 12 se convierten en los productos de reacción correspondientes. Se extrae una corriente bifásica 32 del fondo del lecho de catalizador 10 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 formada 33, diluida en la concentración de

alimentación fresca, se introduce entonces sobre el lecho de catalizador 20 a temperatura reducida debido al efecto de refrigeración del hidrógeno, el líquido de inactivación y la alimentación fresca, pasados a través del lecho de catalizador 20, y finalmente se extraen del lecho de catalizador como una corriente de producto 34. La corriente 34 se separa en una corriente de vapor 35 y corriente de líquido 36 en el separador a alta temperatura 101. La corriente de vapor 35 es rica en hidrógeno y se dirige a otro tratamiento. Parte de la corriente de líquido 36 se devuelve al reactor 100 como corriente de recirculación 40, que se divide adicionalmente en la corriente de dilución 41 y la corriente de líquido de inactivación total 42. La corriente de líquido de inactivación 42 se enfría en el intercambiador de calor 102 para proporcionar el efecto de refrigeración adecuado sobre la parte superior de los lechos de catalizador 10 y 20. La corriente de producto hidrotratada 51 se dirige de la etapa de hidrotratamiento a procesamiento adicional.

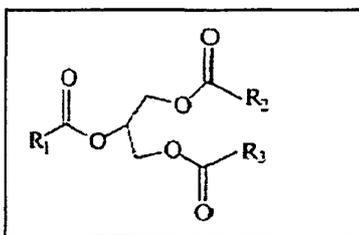
Los lechos de catalizador 10 y 20 pueden localizarse en el mismo recipiente a presión o en recipientes a presión separados. En la realización en la que los lechos de catalizador están en los mismos recipientes a presión, las corrientes de hidrógeno 22 y 23 pueden introducirse alternativamente sobre el lecho de catalizador 10 y entonces pasarse a través de los lechos de catalizador 10 y 20. En la realización en la que los lechos de catalizador están en recipientes a presión separados, los lechos de catalizador pueden operar en modo paralelo con corrientes de dilución, corrientes de hidrógeno y corrientes de líquido de inactivación separadas. El número de lechos de catalizador pueden ser uno o dos o más de dos.

La compensación de azufre en la etapa de hidrotratamiento puede introducirse con la corriente de alimentación fresca 11. Alternativamente, la cantidad requerida de azufre puede alimentarse con las corrientes de hidrógeno 22 y 23 como compuesto de azufre gaseoso tal como sulfuro de hidrógeno.

El hidrógeno se alimenta al reactor de hidrotratamiento en exceso del consumo de hidrógeno teórico. Durante la etapa de hidrotratamiento, aceites de triglicéridos, ácidos grasos y derivados de los mismos son los que más se convierten teóricamente en n-parafinas sin o casi sin reacciones secundarias. Adicionalmente, se forma propano a partir de la parte de glicerol de los triglicéridos, agua y CO y/o CO<sub>2</sub> a partir del oxígeno carboxílico, H<sub>2</sub>S a partir de los compuestos orgánicos de azufre y NH<sub>3</sub> a partir de compuestos orgánicos de nitrógeno. Usando los procedimientos anteriormente descritos en la etapa de hidrotratamiento, la temperatura necesaria para que las reacciones empiecen se logra al principio de cada lecho de catalizador, el aumento de temperatura en los lechos de catalizador está limitado, pueden evitarse productos intermedios de productos perjudiciales y parcialmente convertidos y la vida del catalizador se prolonga considerablemente. La temperatura al final del lecho de catalizador está controlada por el calor neto de las reacciones y por la cantidad de agente de dilución usado. El agente de dilución puede ser cualquier hidrocarburo disponible, de origen biológico u origen no biológico. También puede ser producto recirculado del proceso. El contenido de alimentación fresca de la alimentación (alimentación total) es inferior al 20 % en peso. Si se usa la recirculación de producto, la relación de recirculación de producto/alimentación fresca es 5-30:1, preferentemente 10-30:1, lo más preferentemente 12-25:1. Después de la etapa de hidrotratamiento, el producto se somete a una etapa de isomerización.

#### 40 **Materia prima**

El aceite y/o grasa biológico usado como la alimentación fresca en el proceso de la presente invención se origina a partir de fuentes renovables, tales como grasas y aceites de plantas y/o animales y/o pescado y compuestos derivados de ellos. La unidad estructural básica de una planta típica o aceites/grasas vegetal o animal útil como materia prima es un triglicérido, que es un triéster de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos, que tiene la estructura presentada en la siguiente fórmula I:



**Fórmula I. Estructura de triglicérido**

En la fórmula I, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cadenas de alquilo. Los ácidos grasos encontrados en triglicéridos naturales son casi únicamente ácidos grasos de número de carbonos par. 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 normalmente 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 de alquilo pueden estar saturadas, insaturadas o poliinsaturadas.

Aceites biológicos adecuados son aceites y grasas de plantas y vegetales, grasas animales, aceites de pescado, y

mezclas de los mismos que contienen ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de materiales adecuados son grasas y aceites basados en madera y otros basados en plantas y basados en vegetales tales como aceite de semilla de colza, aceite de colza, aceite de canola, tall-oil, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite  
 5 de ricino, aceite de coco, además de grasas contenidas en plantas cultivadas por medio de manipulación génica, grasas basadas en animales tales como manteca, sebo, aceite de ballena y grasas contenidas en la leche, además de grasas recicladas de la industria alimentaria y mezclas de los anteriores.

10 El aceite y grasa biológico adecuado como alimentación fresca pueden comprender ácidos grasos  $C_{12}$  -  $C_{24}$ , derivados de los mismos tales como anhídridos o ésteres de ácidos grasos, además de triglicéridos de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ésteres, pueden producirse mediante la hidrólisis de aceites biológicos o por sus reacciones de fraccionamiento o transesterificación de triglicéridos.

15 Con el fin de evitar la desactivación del catalizador y reacciones secundarias no deseadas, la alimentación debe cumplir los siguientes requisitos: La cantidad de metales alcalinos y alcalinotérreos, calculada como metales alcalinos y alcalinotérreos elementales, en la alimentación es inferior a 10, preferentemente inferior a 5 y lo más preferentemente inferior a 1 ppm en peso. La cantidad de otros metales, calculada como metales elementales, en la  
 20 alimentación es inferior a 10, preferentemente inferior a 5, y lo más preferentemente inferior a 1 ppm en peso. La cantidad de fósforo, calculada como fósforo elemental, es inferior a 30, preferentemente inferior a 15, y lo más preferentemente inferior a 5 ppm en peso.

25 En muchos casos, la materia prima, tal como el aceite de planta en bruto o grasa animal, no es adecuada como tal en el procesamiento debido a un alto contenido de impurezas y así la materia prima se purifica preferentemente usando adecuadamente uno o más procedimientos de purificación convencionales antes de introducirla a la etapa de hidrot ratamiento del proceso. Ejemplos de algunos procedimientos convencionales se proporcionan a continuación:

30 El desengomado de aceites/grasas vegetales y aceites/grasas animales significa la eliminación de compuestos de fósforo, tales como fosfolípidos. Los aceites vegetales extraídos con disolvente frecuentemente contienen cantidades significativas de gomas, normalmente 0,5-3 % en peso, que son principalmente fosfatidas (fosfolípidos) y, por tanto, se necesita una etapa de desengomado para los aceites de planta en bruto y grasas animales con el fin de eliminar los fosfolípidos y metales presentes en aceites y grasas en bruto. El hierro y también otros metales pueden estar presentes en forma de complejos de metal-fosfatida. Incluso una cantidad traza de hierro puede catalizar la  
 35 oxidación del aceite o grasa.

El desengomado se realiza lavando la alimentación a 90-105 °C, 300-500 kPa(a), con  $H_3PO_4$ , NaOH y agua blanda y separando las gomas formadas. También se elimina una cantidad importante de componentes metálicos, que son perjudiciales para el catalizador de hidrot ratamiento, de la materia prima durante la etapa de desengomado. El  
 40 contenido de humedad del aceite desengomado se reduce en secadora a 90-105 °C, 5-50 kPa(a).

Una materia prima, que opcionalmente se desengoma o refina de otra forma convencional, puede blanquearse. En el blanqueo, la materia prima desengomada o refinada se calienta y se mezcla con arcilla blanqueante natural o activada con ácido. El blanqueamiento elimina diversas trazas de impurezas que quedan de otras etapas de  
 45 pretratamiento como el desengomado, tales como clorofila, carotenoides, fosfolípidos, metales, jabones y productos de oxidación. El blanqueamiento normalmente se lleva a cabo a vacío para minimizar la posible oxidación. Generalmente, el objeto del blanqueamiento es reducir los pigmentos de color con el fin de producir un aceite de color aceptable y reducir la tendencia a la oxidación del aceite.

50 Opcionalmente, las estructuras de triglicéridos de la materia prima pueden descomponerse prehidrogenando los dobles enlaces usando temperatura de reacción reducida con NiMo u otro catalizador, antes de las hidrodeseoxigenaciones, con el fin de prevenir la polimerización de los dobles enlaces de triglicéridos insaturados.

El proceso según la invención es particularmente ventajoso cuando la alimentación fresca contiene más del 5 % de ácidos grasos libres e incluso más del 10 % de ácidos grasos libres. Así, las grasas y aceites que también existen de  
 55 forma natural que contienen cantidades significativas de ácidos grasos libres pueden procesarse sin la eliminación de ácidos grasos libres.

A continuación se describe en más detalle el proceso según la invención que comprende una etapa de hidrot ratamiento y opcionalmente una etapa de isomerización.  
 60

#### **Hidrot ratamiento de aceites y grasas biológicos**

65 En la primera etapa del proceso, es decir, en la etapa de hidrot ratamiento, ácidos grasos, triglicéridos y otros derivados de ácidos grasos comprendidos en la alimentación se desoxigenan, se desnitrógenan y se desulfuran.

La alimentación comprende la alimentación fresca y al menos un agente de dilución y la relación del agente de dilución/alimentación fresca es 5-30:1, preferentemente 10-30:1, lo más preferentemente 12-25:1. El agente de dilución está seleccionado de hidrocarburos y producto recirculado del proceso, es decir, recirculación de producto o mezclas de los mismos.

5 En la etapa de hidrot ratamiento, el intervalo de presión puede variarse entre 20 y 150 bar, preferentemente entre 50 y 100 bar, y la temperatura entre 200 y 400 °C, preferentemente entre 250 y 350 °C, y lo más preferentemente entre 280 y 340 °C.

10 Se encontró que la selectividad de las reacciones de descarb y la desoxigenación mediante reacciones de descarb pueden promoverse durante el hidrot ratamiento mediante el catalizador de hidrot ratamiento, usando un contenido de azufre de 50-20000 ppm en peso, preferentemente 1000-8000 ppm en peso, lo más preferentemente 2000-5000 ppm en peso de azufre en la alimentación total, calculada como azufre elemental. El contenido de azufre específico en la alimentación puede duplicar el grado de n-parafinas formadas por la eliminación de COx. La desoxigenación  
15 completa de triglicéridos por reacciones de descarb puede reducir teóricamente el consumo de hidrógeno a aproximadamente el 60 % (máx) en comparación con la desoxigenación pura por hidrógeno.

Al menos un compuesto orgánico o inorgánico de azufre puede alimentarse opcionalmente junto con el hidrógeno o con la alimentación para lograr el contenido de azufre deseado. El compuesto inorgánico de azufre puede ser, por  
20 ejemplo, H<sub>2</sub>S o azufre elemental o el 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 de azufre descomponibles.

25 En la etapa de hidrot ratamiento/hidrodeseoxigenación pueden usarse catalizadores de hidrogenación conocidos que contienen metales del grupo VIII y/o VIB del sistema periódico. Preferentemente, los catalizadores de hidrogenación son catalizador soportado de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo, siendo el soporte 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>.

30 Con el fin de controlar el aumento de la temperatura resultante de las reacciones anteriormente mencionadas sobre los lechos de catalizador y la formación de reacciones secundarias, en la Figura 1 se presenta una configuración de reactor mejorada. La sección de hidrot ratamiento comprende uno o más lechos de catalizador en serie, introducción de agente de dilución por la parte superior del primer lecho de catalizador y alimentación fresca, introducción del líquido de recirculación y de hidrógeno por la parte superior de cada lecho de catalizador. Si el agente de dilución es  
35 recirculación de producto, la relación de recirculación de producto/aceite fresco es de 5-30:1, preferentemente 10-30:1, y lo más preferentemente 12-25:1. Los lechos de catalizador pueden localizarse en el mismo recipiente a presión o cada lecho en un recipiente a presión separado. El hidrógeno se alimenta en exceso al consumo de hidrógeno químico teórico y la materia prima se convierte totalmente o casi totalmente dentro de cada lecho de catalizador. Usando estos procedimientos, se evitan productos intermedios de productos perjudiciales, parcialmente convertidos, se logra la temperatura necesaria para el inicio de la reacción al principio de cada lecho de catalizador, el aumento de calor de reacción está controlado en los lechos de catalizador y mejora considerablemente la vida del catalizador.

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

50 Se observó sorprendentemente en los ejemplos que la dilución de la recirculación de producto puede prevenir o sorprendentemente disminuir las reacciones entre ácidos grasos libres y la formación de compuestos de alto peso molecular durante el hidrot ratamiento, cuando se usó la relación de al menos 5:1 de (recirculación de producto):(aceite fresco). El efecto de la recirculación de producto se basa en dos fenómenos: efecto de dilución de la recirculación y temperaturas de reacción más controlables y reducidas usadas sobre el lecho de catalizador durante la hidrodeseoxigenación. Mayores temperaturas, y especialmente puntos calientes del lecho de catalizador,  
55 promueven reacciones de cetonización. Debido a la presente invención, es posible usar diversas fuentes de aceites y grasas biológicos sin la necesidad de eliminar ácidos grasos. Después de la etapa de hidrot ratamiento, el producto se somete a una etapa de isomerización.

#### **Isomerización de n-parafinas formadas durante el hidrot ratamiento**

60 En la segunda etapa del proceso, es decir, en la etapa de isomerización, se lleva a cabo la isomerización que causa la ramificación de la cadena del hidrocarburo y produce el rendimiento mejorado del aceite producto a bajas temperaturas. La isomerización produce predominantemente ramas de metilo. La rigurosidad de las condiciones de isomerización y la elección del catalizador controla la cantidad de ramas de metilo formadas y su distancia entre sí y,  
65 por tanto, las propiedades en frío de la fracción de biodiésel producida. El producto obtenido de la etapa de hidrot ratamiento se isomeriza bajo condiciones de isomerización con un catalizador de isomerización.

En el proceso según la invención, la alimentación en el reactor de isomerización es una mezcla de n-parafinas puras y su composición puede predecirse a partir de la distribución de ácidos grasos de aceites biológicos individuales. Durante la etapa de hidrotratamiento del proceso, aceites de triglicéridos y otros derivados de ácidos grasos y ácidos grasos se convierten casi teóricamente en n-parafinas. Se forma propano adicional a partir de la parte de glicerol de los triglicéridos, agua y COx del oxígeno carboxílico, H<sub>2</sub>S de compuestos orgánicos de azufre y NH<sub>3</sub> de compuestos orgánicos de nitrógeno. Es importante para la manera de proceder que estas impurezas en fase gaseosa se eliminen tan completamente como sea posible antes de que los hidrocarburos se pongan en contacto con el catalizador de isomerización.

La etapa de isomerización puede comprender una etapa de arrastre opcional, en la que el producto de reacción de la etapa de hidrotratamiento puede purificarse arrastrando con vapor de agua o un gas adecuado tal como hidrocarburo ligero, nitrógeno o hidrógeno. La etapa de arrastre opcional se lleva a cabo en modo de contracorriente en una unidad aguas arriba del catalizador de isomerización, en el que el gas y líquido se ponen en contacto entre sí, o antes del reactor de isomerización verdadero en una unidad de arrastre separada que utiliza el principio de contracorriente.

En la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 20-150 bar, preferentemente en el intervalo de 30-100 bar, y la temperatura varía entre 200 y 500 °C, preferentemente entre 280 y 400 °C.

En la etapa de isomerización pueden usarse catalizadores de isomerización conocidos en la técnica. Catalizadores de isomerización adecuados contienen un tamiz molecular y/o un metal seleccionado del grupo VIII de la tabla periódica y/o un soporte. 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>. Catalizadores de isomerización típicos 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.

Se obtiene un producto isomerizado, que es una mezcla de hidrocarburos ramificados y preferentemente parafinas ramificadas que hierven en el intervalo de 180 - 350 °C, el intervalo del combustible diésel, y que tiene un átomo de carbono menos que la cadena de ácidos grasos original. Adicionalmente puede obtenerse alguna gasolina y gas.

### Ventajas de la invención

La invención proporciona un método para reducir la formación de compuestos de mayor peso molecular durante el hidrotratamiento de una alimentación obtenida a partir de aceites de planta y grasas animales y que puede contener ácidos grasos libres.

Se encontró sorprendentemente que los problemas de los procesos del estado de la técnica pueden evitarse o al menos reducirse significativamente por el proceso mejorado según la invención, que comprende una etapa de hidrotratamiento y una etapa de isomerización en el que la recirculación de producto u otro agente de dilución en la etapa de hidrotratamiento en combinación con temperatura de operación reducida produce mejoras importantes, particularmente cuando la alimentación fresca contiene más del 5 % en peso de ácidos grasos libres. En el método se usan una configuración de reactor especial y alta dilución de la alimentación fresca introducida en el hidrotratamiento. El alcance de las reacciones secundarias disminuye y la estabilidad del catalizador durante el hidrotratamiento aumenta durante la etapa de hidrotratamiento.

En los ejemplos se observó que la relación de al menos 5:1 (recirculación:fresco) disminuyó significativamente la formación de productos de alto peso molecular, cuando se usa materia prima que contiene 10 % en peso de ácidos grasos libres (calculados a partir de aceite fresco). Usando relación de recirculación de al menos 5:1 y temperatura de reacción reducida, pueden procesarse ácidos grasos libres sin la necesidad de desacidificación. Se obtienen hidrocarburos de alta calidad, adecuados para el conjunto de combustibles diésel con alto rendimiento.

La invención se ilustra a continuación con ejemplos que presentan algunas realizaciones preferibles de la invención. Sin embargo, es evidente para un experto en la materia que el alcance de la invención no pretende limitarse a estos ejemplos.

### Ejemplos

Todas las pruebas de hidrotratamiento se realizaron en presencia de hidrógeno.

#### Ejemplo 1. Ejemplo comparativo

##### Alimentación de tall-oil (100 % de ácidos grasos libres) sin recirculación de producto

El hidrotratamiento del tall-oil (100 % de ácidos grasos libres) con catalizador de NiMo se llevó a cabo a 50 bares de presión, LHSV 1,5 y temperaturas de reacción de 340-360 °C sin recirculación de producto. La relación de hidrógeno:aceite fue 900 litros normales de H<sub>2</sub> por litro de aceite alimentado. El hidrotratamiento de la alimentación

de tall-oil 100 % de ácidos grasos causó la rápida desactivación del catalizador de NiMo y se observó la formación de compuestos de elevado peso y aromáticos. Los índices de bromo aumentaron durante la realización, aunque se usó compensación de la temperatura del catalizador (Figura 8). El aceite producto contuvo aproximadamente 7 % en peso de aromáticos y aproximadamente 7 % en peso de pesados (>375 °C de ebullición). La densidad (50 °C) del aceite producto fue alta 777,1 kg/m<sup>3</sup> en comparación con valores típicos con el aceite producto hidrotratado de aceite de semilla de colza (761-762 kg/m<sup>3</sup>) usando menor temperatura de reacción y condiciones de reacción optimizadas.

### Ejemplo 2. Ejemplo comparativo

#### 10 Alimentación de ácidos grasos de tall-oil (100 % de FFA) a altas temperaturas de reacción sin recirculación de producto

El hidrotratamiento de la alimentación de ácidos grasos de tall-oil (100 % de FFA) a altas temperaturas de reacción 370-385 °C se llevó a cabo sin recirculación de producto. Se observó la rápida desactivación del catalizador de NiMo y la formación de compuestos de peso elevado y aromáticos. La densidad del aceite hidrotratado (Tabla 1) fue significativamente superior a en las series de aceite de semilla de colza (normalmente 761-762 kg/m<sup>3</sup>). Ambos aceites contuvieron principalmente ácidos grasos C 18 (~90 % en peso) y se observó formación bastante estacionaria de agua durante la serie. Durante el hidrotratamiento del tall-oil se formaron aproximadamente 7-8 % en peso de compuestos de peso molecular más pesado y 8,1 % en peso de aromáticos. Estas reacciones secundarias se producen por alimentación de ácidos grasos concentrados y temperaturas de reacción demasiado altas. La desactivación del catalizador se observa claramente a partir de los crecientes índices de bromo. Durante la satisfactoria operación, el índice de bromo debe ser inferior a 50. La Tabla 1 describe densidades, índices de bromo, temperaturas de reacción y agua formada durante las series de pruebas durante 2 a 14 días usando alimentación de ácidos grasos de tall-oil (100 % de FFA) sin recirculación.

Tabla 1.

Duración de la serie de pruebas	2º día	4º día	6º día	9º día	11º día	12º día	13º día	14º día
Temperatura, °C	370	375	378	381	385	385	385	385
Densidad, 50 °C, kg/m <sup>3</sup>	771,8	773,1	773,7	776,5	779,1	779,8	780,5	781,2
Índice de bromo	101	150	188	198	247	269	300	330
Agua del producto, %	9,37	9,5	9,81	10,3	10,2	10,0	10,1	10,2

### Ejemplo 3. (Ejemplo comparativo)

#### 30 Efecto de las impurezas metálicas de aceites biológicos sobre el rendimiento del catalizador

Se llevaron a cabo series de pruebas de hidrotratamiento en reactor tubular usando aceite de semilla de colza en bruto, grasa animal en bruto y aceite de semilla de colza purificado. El análisis de estas alimentaciones se muestra en la Tabla 2. Las alimentaciones en bruto contuvieron una cantidad significativa de metales, compuestos orgánicos de fósforo, azufre y nitrógeno. Las alimentaciones purificadas contuvieron solo niveles traza de estas impurezas

Tabla 2. Niveles de impurezas de aceites de planta y grasas animales en bruto y purificados

Impureza	Unidad	Aceite de colza en bruto	Aceite de colza purificado	Grasa animal en bruto
Metales (total)	ppm	90	~0	162
Nitrógeno orgánico	ppm	33	7,2	1125
Ácido graso libre, GPC	% en peso	0,8	0,7	10,8
Número de ácidos total	mg de KOH/g	1,0	0,1	21,5
Fósforo	ppm	110	<1	86
Azufre (original)	ppm	3	1	85

Las series de pruebas usando aceites/grasas sin purificar en bruto mostraron que el catalizador necesitó mayores temperaturas para funcionar apropiadamente, pero gradualmente perdió su actividad (Figura 5). Se encontraron triglicéridos y elevado número de bromo del aceite producto. También se detectó una alta cantidad de metales sobre el catalizador. El perfil de temperaturas del lecho de catalizador mostró que la parte superior del lecho de catalizador estaba desactivada y la sección de reacción se movió hacia adelante (Figura 4), cuando el calentamiento del reactor se mantuvo estacionario. Los metales adsorbidos sobre el catalizador también promueven reacciones secundarias como reacciones de descarb.

La primera serie de pruebas del hidrotratamiento se llevó a cabo usando aceite de semilla de colza en bruto. Se usó aceite de semilla de colza purificado como alimentación de referencia. El aceite de semilla de colza purificado logró la conversión completa de HDO a 305 °C usando WHSV=2. El aceite de semilla de colza en bruto no dio una conversión de HDO total hasta que se usó la temperatura de reacción de 330 °C con velocidad espacial WHSV=1. Sin embargo, se observó de los perfiles de temperatura sobre el lecho de catalizador que la primera parte del catalizador se desactivó muy rápidamente. En la Figura 4 se presentan el perfil de la temperatura de reacción sobre

el lecho de catalizador y el rendimiento del aceite de semilla de colza en bruto.

La segunda serie de pruebas del hidrotratamiento se llevó a cabo usando aceite de semilla de colza purificado y grasa animal en bruto. Se usó aceite de semilla de colza purificado como alimentación de referencia. El aceite de semilla de colza purificado con recirculación de producto logró conversión completa de HDO a 305 °C usando WHSV=1. La grasa animal en bruto con recirculación de producto no dio conversión completa de HDO a 305 °C usando WHSV=1. Se observó de los análisis de GPC que el aceite producto contuvo triglicéridos y el catalizador también se desactivó significativamente durante la alimentación de grasa animal en bruto. También se observaron problemas de bombeo durante la alimentación de la grasa animal en bruto. El rendimiento de la grasa animal en bruto se presenta en la Figura 5.

#### **Ejemplo 4. (Ejemplo comparativo)**

##### **Efecto de ácidos grasos libres (10 % en peso en la alimentación fresca) sobre la formación de hidrocarburos de alto peso molecular**

Se llevó a cabo hidrotratamiento usando aceite de semilla de colza purificado como alimentación de referencia sin recirculación de producto. Se llevó a cabo una serie de pruebas a 305 °C y 50 bares de presión usando WHSV= 1 y relación de H<sub>2</sub>/aceite = 1000. El contenido de azufre de la alimentación fue 570 ppm. Durante un segundo periodo de prueba de hidrotratamiento se alimentó ácido esteárico (10 % en peso de aceite de colza) junto con aceite de semilla de colza purificado usando las mismas condiciones de reacción sin recirculación de producto. Se observó inmediatamente que el grado de compuestos de alto peso molecular aumentó gradualmente desde el nivel inicial ~3 % en peso al ~8 % en peso. Estos compuestos de mayor peso molecular (peso molecular el doble o más de la alimentación) no están en el intervalo de ebullición del combustible diésel y así disminuyen el rendimiento del diésel y posiblemente acortan la vida del catalizador. Así, los ácidos grasos libres en aceites biológicos hacen más difícil su procesamiento. En la Figura 2 se observa el aumento de la formación de hidrocarburos de alto peso molecular cuando se alimentó el 10 % en peso de ácidos grasos libres junto con triglicéridos de aceite de semilla de colza purificado sin recirculación de producto.

#### **Ejemplo 5.**

##### **Efecto de la recirculación de producto sobre la prevención de la formación de compuestos pesados de reacciones secundarias no deseadas cuando la alimentación contuvo 10 % en peso de ácidos grasos libres**

Se llevó a cabo una serie de pruebas de hidrotratamiento usando aceite de semilla de colza purificado que contenía 10 % en peso de ácido esteárico como alimentación de referencia sin recirculación de producto bajo las siguientes condiciones de reacción: WHSV= 1, 50 bares, 305 °C, relación de H<sub>2</sub>/aceite = 1000 y contenido de azufre de la alimentación = 570 ppm. Durante el segundo periodo de series de pruebas de hidrotratamiento, la misma alimentación se diluyó con hidrocarburos producto de manera que la relación (aceite fresco)/(recirculación de producto) - fuera 1:5. WHSV del aceite fresco se mantuvo a 1, por tanto WHSV de la alimentación de aceite total aumentó a 6. La temperatura de reacción se mantuvo a 305 °C y la presión de reacción a 50 bares. La relación de H<sub>2</sub>/(aceite fresco) se mantuvo a 1000. El producto HDO (n-parafinas) simuló la recirculación de producto, que se mezcló de antemano con aceite fresco. El contenido inicial de hidrocarburos pesados en la recirculación fue ~0,4 % en peso.

Se observó inesperadamente que la formación de hidrocarburos pesados se previno casi totalmente o al menos se disminuyó muy significativamente cuando se usó recirculación de producto (Figura 3). Esto se produce lo más probablemente por reacciones secundarias significativamente reducidas de ácidos grasos libres en las que una molécula de ácido carboxílico puede reaccionar con otra molécula de ácido carboxílico para formar compuestos de mayor peso molecular. En la Figura 3 se presenta el efecto de la recirculación de producto sobre la prevención de la formación de subproducto de mayor peso molecular no deseado. La Tabla 3 presenta los resultados del análisis de la alimentación y productos.

Tabla 3. Resultados de los análisis de la alimentación y productos

Propiedad	Método	Unidades	Análisis de la alimentación		Análisis de producto				
			AR	Alimentación de recirculación	AR (10% de SA)	AR (10% de SA) + REC 1:5	AR + 10% en peso de ácido esteárico sin recirculación	AR + 10% en peso de SA + recirculación después de 196 horas	AR + 10% en peso de SA + recirculación después de 552 horas
Densidad, 15 °C calc.	D 4052	kg/m <sup>3</sup>	920,4	788,1	915,8	807,2	790,8	788,3	788,3
Densidad, 50 °C	D 4053	kg/m <sup>3</sup>	897,6	761,4	893,2	781,2	764,2	761,7	761,7
Índice de Br	D 2710	mg/100 g		53,7			21,5		26
Número de Br	D 1159	g/100 g	56		49,1	6,3			
Número de yodo	D 5554	g/100 g	112		103	18			
HC	GPC	% en área		99,6		83,0	94,3	99,6	99,6
Ácidos grasos	GPC	% en área	0,7	0	10,6	1,8	0	0	0
HC pesados	GPC	% en área	0	0,4		0,5	5,7	0,4	0,4
Diglicéridos	GPC	% en área	2,3	0	2,4		0	0	0
Triglicéridos	GPC	% en área	97	0	87	14,7	0	0	0

SA = Acido esteárico, AR = aceite de semilla de colza purificado, REC = recirculación de producto, HC = hidrocarburos, HC pesados = hidrocarburos de alto peso molecular

**Ejemplo 6. (Ejemplo comparativo)**

**Efecto de reducir la temperatura de reacción sobre la selectividad de n-parafinas y el rendimiento del aceite**

5 Se llevaron a cabo estudios con catalizador de NiMo usando aceite de semilla de colza como alimentación y temperaturas de reacción 280-330 °C y 340-360 °C, WHSV=1 y presión del reactor de 50 bares. Los triglicéridos del aceite de semilla de colza refinado con álcali contuvieron principalmente ácidos grasos C<sub>18</sub>. Los ácidos grasos C<sub>18</sub> contribuyeron aproximadamente al 89 % en peso de todos los ácidos grasos en el aceite de colza. La cantidad teórica de n-parafinas formadas a partir del aceite de colza alimentado es aproximadamente el 86,4 % en peso (calculado a partir del aceite de colza alimentado).

10 Se llevó a cabo la conversión completa de HDO con rendimiento de n-parafina casi teórico cuando se usaron temperaturas de reacción bien controladas <330 °C. Los rendimientos de n-parafina casi teóricos nos indican la conversión completa de HDO y operación muy controlable sin reacciones secundarias significativas. Se observó una alta cantidad de reacciones secundarias (ciclación, aromatización y craqueo) y bajo rendimiento de n-parafinas cuando se usaron temperaturas de reacción innecesariamente altas de 340-360 °C. En la Figura 6 se presenta la conversión de los triglicéridos de aceite de colza en n-parafinas.

**Ejemplo 7.**

**Estabilidad del catalizador**

15 La estabilidad del catalizador de NiMo usando la alimentación modelo de aceite de palma (impurezas añadidas) junto con recirculación de producto (prueba de vida del catalizador) se llevó a cabo usando las siguientes condiciones de reacción: Temperatura de reacción = 300-305 °C, presión del reactor = 40 bares, WHSV (fresco) = 0,5, WHSV (total) = 3, H<sub>2</sub>/aceite (fresco) = 900, azufre en la alimentación = 100 ppm en peso. El aceite de palma se usó como componente de alimentación principal, pero se modificó con grasa animal, fracciones de ácidos grasos libres, aceite de semilla de colza en bruto y lecitina con el fin de conseguir la especificación adecuada de la alimentación de prueba. El análisis de la alimentación fresca se presenta a continuación en la Tabla 4. Entonces, el aceite fresco se diluyó de antemano con una relación 1:5 de producto HDO (simula la recirculación de producto). La duración de la serie de pruebas fue durante 9 meses. Se mantuvo operación estable (Tabla 4 y Figura 7) y la formación de pesados fue estacionaria durante la serie de pruebas completa de la Figura 7.

Tabla 4. Estabilidad del catalizador

Duración de la serie			Análisis de la alimentación fresca	Análisis del aceite producto			
				383 horas	1898 horas	3408 horas	5601 horas
<b>Análisis</b>	<b>Método</b>	<b>Unidad</b>					
Densidad, 15 °C	D 4052	kg/m <sup>3</sup>	804,9	787,4	785,6	785,3	784,9
Densidad, 50 °C	D 4052	kg/m <sup>3</sup>	778,8	760,7	758,9	758,6	758,1
Índice de Br	D 2710	mg/100 g	29200	33	48	33	11
HC	GPC	% en área	0	99,3	99,4	99,3	99,4
Ácidos grasos	GPC	% en área	1,2	0	0	0	0
Monoglic/ HC de alto peso molec.	GPC	% en área	0,3	0,7	0,6	0,7	0,6
Diglicéridos	GPC	% en área	6,3	0	0	0	0
Triglicéridos	GPC	% en área	92,1	0	0	0	0
TAN	D664	mg de KOH/g	2,1	-0	-0	-0	-0
Azúfre	D 5453	ppm	3	1,2	2,0	2,7	2
Nitrógeno	D4629	mg/kg	6	<1	<1	1,2	<1
Sodio, aceite	AAS	mg/kg	3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1
Calcio, aceite	AAS	mg/kg	2	0,3	<0,1	<0,1	<0,1
Magnesio, aceite	AAS	mg/kg	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Molibdeno, aceite	AAS	mg/kg	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Aluminio, aceite	Metales por ICP	mg/kg	<2	<2	<2	<2	<2
Hierro, aceite	Metales por ICP	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1
Níquel, aceite	Metales por ICP	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1
Fósforo, aceite	Metales por ICP	mg/kg	4	<1	<1	<1	<1

35

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo del diésel, en el que una alimentación se hidrotetra en una etapa de hidrotretamiento y opcionalmente se isomeriza en una etapa de isomerización, **caracterizado por que** una alimentación que comprende alimentación fresca que contiene más del 5 % en peso de ácidos grasos libres y al menos un agente de dilución se hidrotetra a una temperatura de reacción de 200-400 °C, en un reactor de hidrotretamiento en presencia de catalizador, y en el que el contenido de alimentación fresca es inferior al 20 % en peso, preferentemente la relación del agente de dilución/alimentación fresca es 5 - 30:1.
2. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la alimentación contiene más del 10 % en peso de ácidos grasos libres.
3. Un proceso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** en la etapa de hidrotretamiento la temperatura de reacción es de 250-350 °C, preferentemente de 280-340 °C.
4. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, **caracterizado por que** el agente de dilución está seleccionado de hidrocarburos y productos reciclados del proceso o mezclas de los mismos.
5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, **caracterizado por que** la alimentación contiene menos de 10 ppm en peso de metales alcalinos y alcalinótrreos, calculados como metales alcalinos y alcalinótrreos elementales, menos de 10 ppm en peso de otros metales, calculados como metales elementales, y menos de 30 ppm en peso de fósforo, calculado fósforo elemental.
6. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, **caracterizado por que** la relación del agente de dilución:alimentación fresca es 10-30:1, preferentemente 12-25:1.
7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** la alimentación contiene 50-20000 ppm en peso de azufre, calculado como azufre elemental.
8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** la alimentación fresca es de origen biológico, seleccionada de aceites/grasas vegetales, grasas/aceites animales, grasas/aceites de pescado, grasas contenidas en plantas cultivadas por medio de manipulación génica, grasas recicladas de la industria alimentaria y mezclas de los mismos.
9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, **caracterizado por que** la alimentación fresca está seleccionada de aceite de semilla de colza, aceite de colza, aceite de canola, tall-oil, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, manteca, sebo, aceite de ballena o grasas contenidas en la leche.
10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, **caracterizado por que** se usa una mezcla de alimentación de origen biológico y un hidrocarburo/hidrocarburos como alimentación fresca.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, **caracterizado por que** el sistema de lecho de catalizador del hidrotretamiento comprende uno o más lechos de catalizador.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11, **caracterizado por que** la presión de la etapa de hidrotretamiento varía en el intervalo de 20-150 bar, preferentemente en el intervalo de 30-100 bar.
13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 12, **caracterizado por que** la presión de la etapa de isomerización varía en el intervalo de 2-15 MPa, preferentemente en el intervalo de 3-10 MPa, variando la temperatura entre 200 y 500 °C, preferentemente entre 280 y 400 °C.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13, **caracterizado por que** el hidrotretamiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, conteniendo dicho catalizador de hidrogenación un metal de los grupos VIII y/o VIB del sistema periódico.
15. Proceso según la reivindicación 14, **caracterizado por que** el catalizador de hidrotretamiento es un catalizador soportado de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo, siendo el soporte alúmina y/o sílice.
16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 15, **caracterizado por que** se usa un catalizador de isomerización que contiene tamiz molecular en la etapa de isomerización.
17. Proceso según la reivindicación 16, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización contiene un metal del grupo VIII de elementos.
18. Proceso según las reivindicaciones 16 o 17, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización contiene

$\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .

19. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 16 - 18, **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  $\text{SiO}_2$ .

5

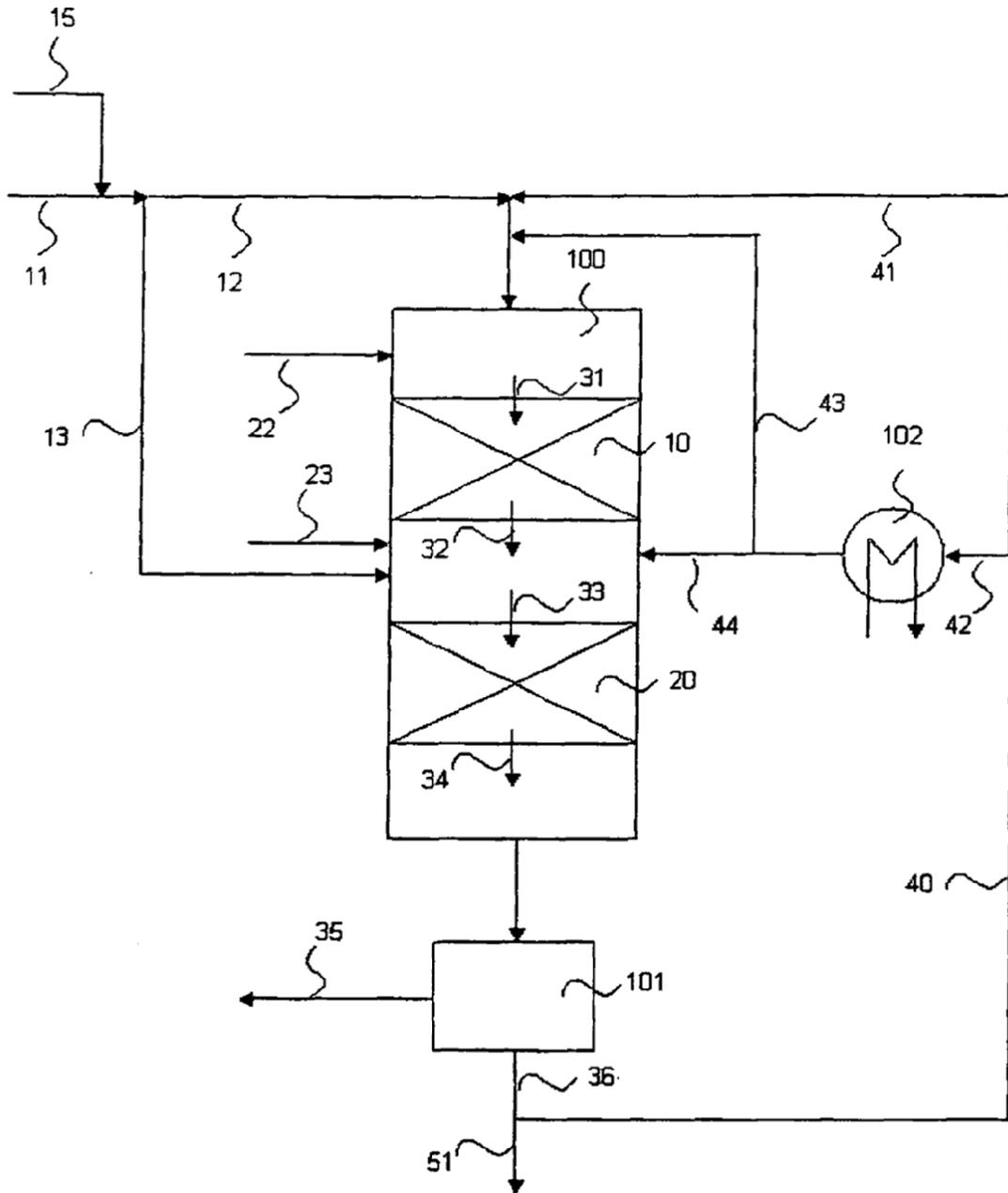


Fig. 1

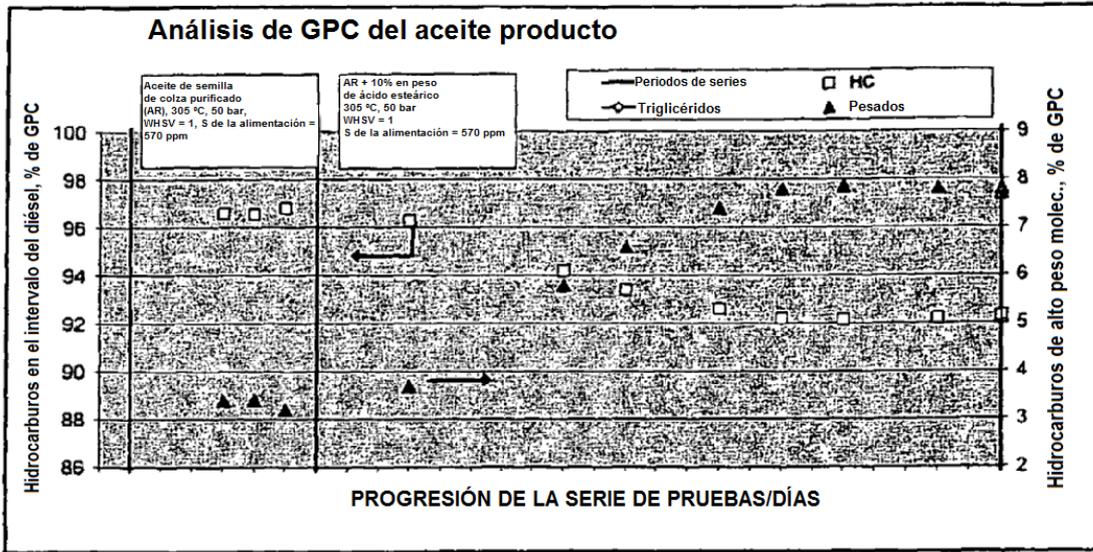


Fig. 2

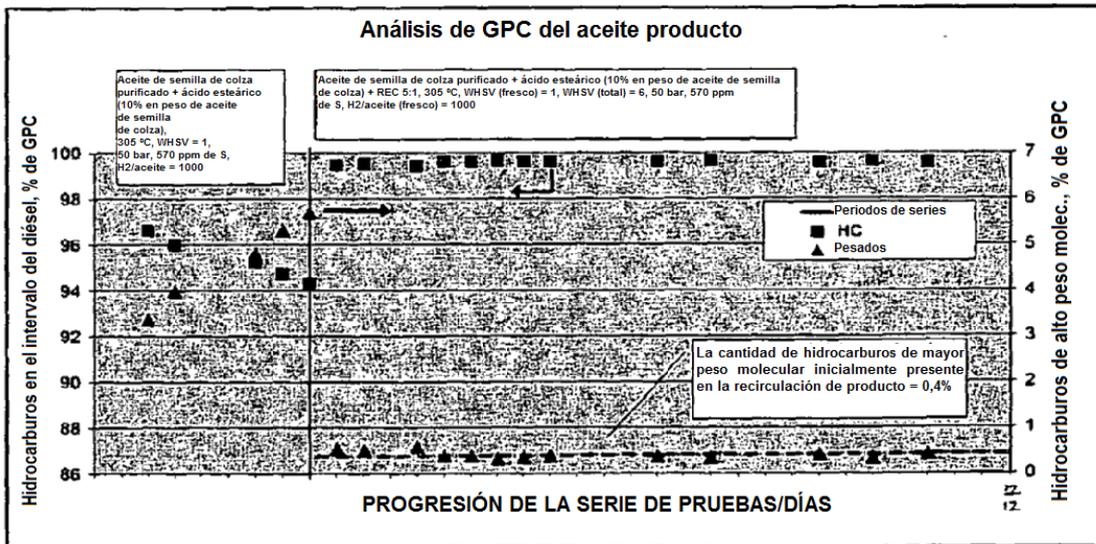


Fig. 3

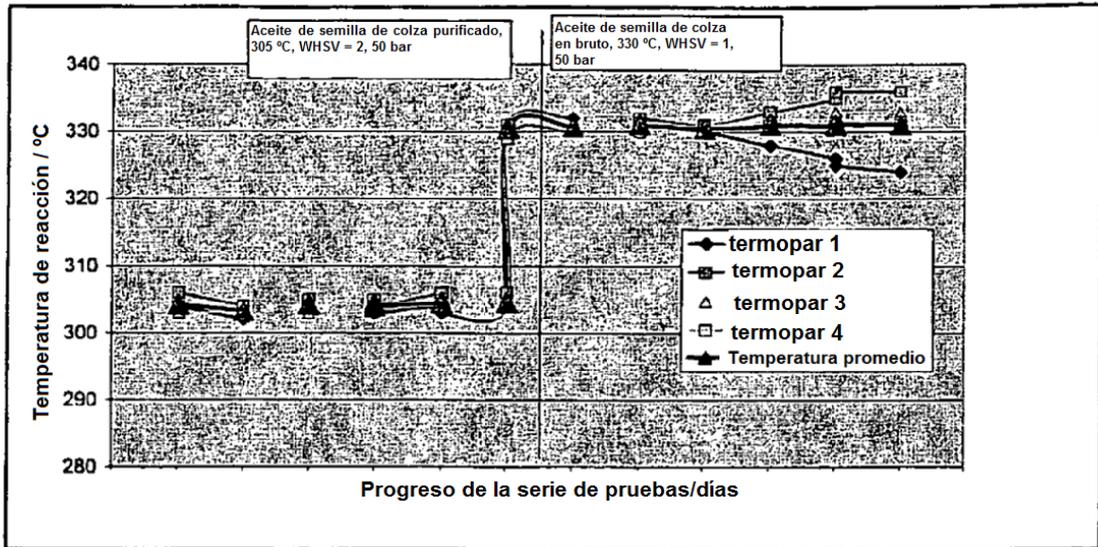


Fig. 4

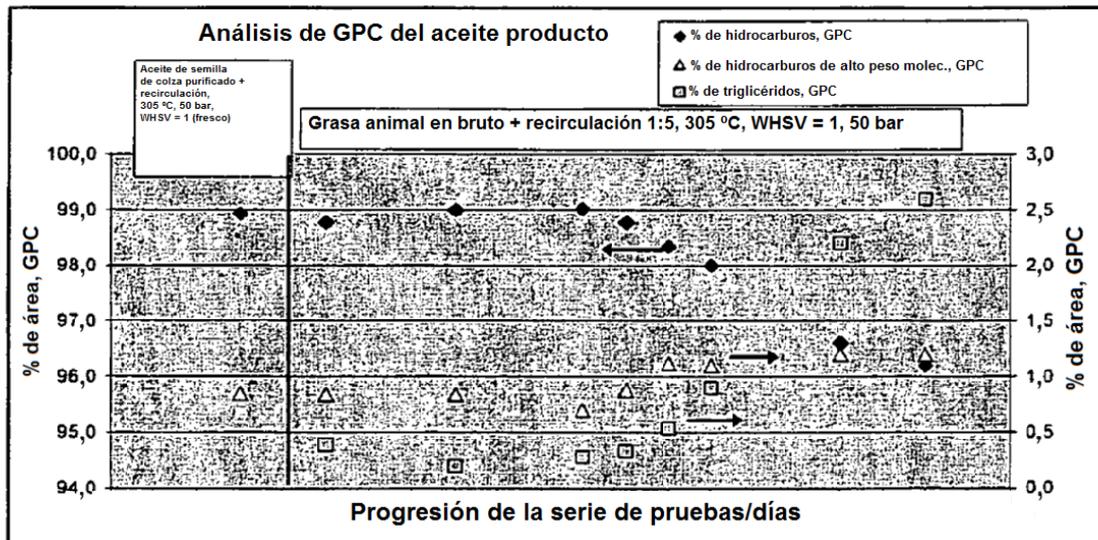


Fig. 5

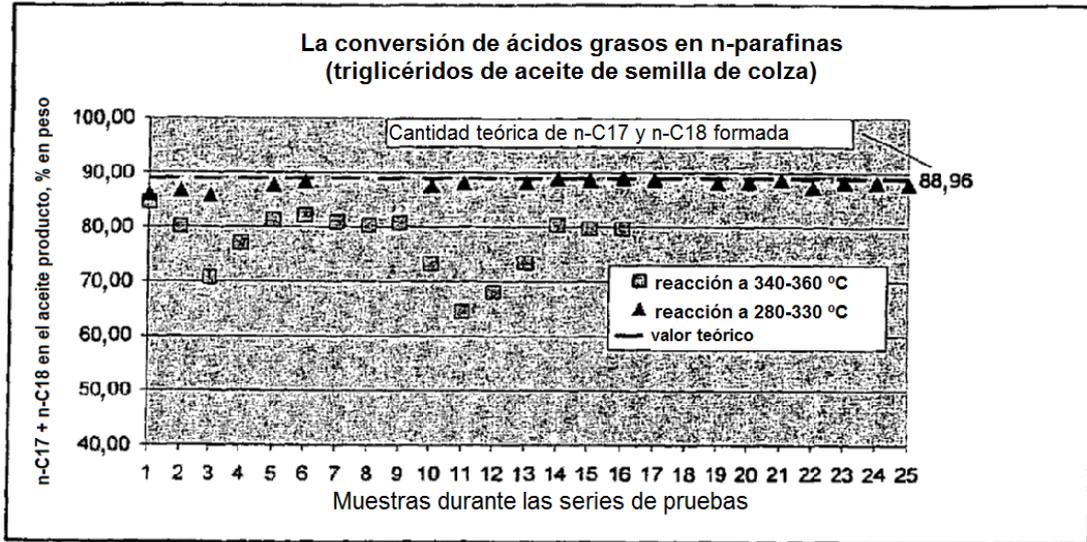


Fig. 6

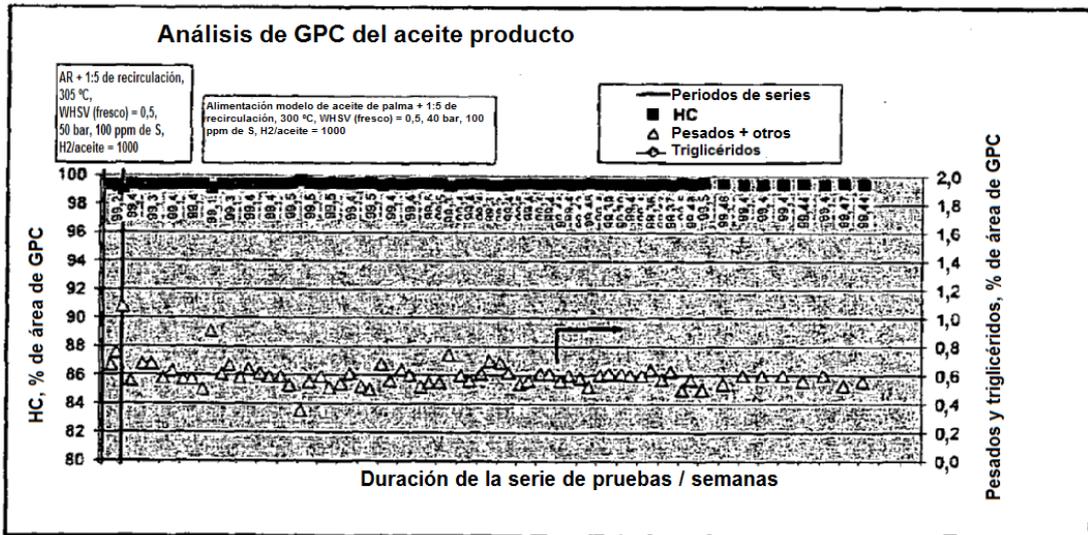


Fig. 7

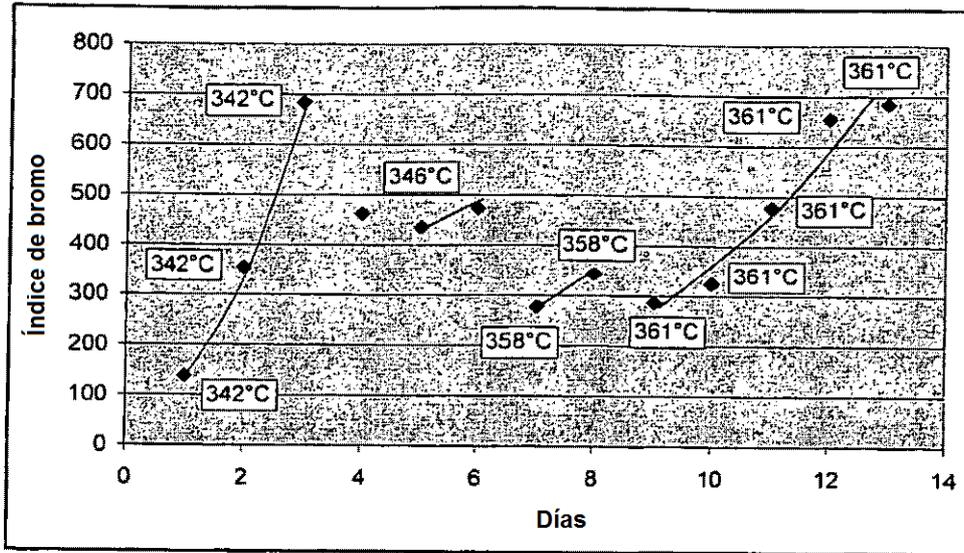


Fig 8