

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 792**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/60 (2006.01)

C10G 45/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2007 PCT/EP2007/009668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08058664**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2007 E 07819678 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2084245**

54 Título: **Procedimiento para producir fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de un origen biológico**

30 Prioridad:

15.11.2006 IT MI20062193

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

18.06.2018

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (50.0%)
PIAZZALE E. MATTEI 1
00144 ROME, IT y
UOP LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PEREGO, CARLO;
SABATINO, LUIGINA MARIA FLORA;
BALDIRAGHI, FRANCO y
FARACI, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 792 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir fracciones de hidrocarburos a partir de mezclas de un origen biológico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir fracciones de hidrocarburos que se pueden usar como combustible diésel o como un componente de combustible diésel, partiendo de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos posiblemente con cantidades de ácidos grasos. El procedimiento comprende por lo menos una etapa de desoxigenación y una etapa de hidroisomerización. El uso de aceites vegetales en motores diésel se remonta a Rudolf Diesel quien, en 1900, demostró la capacidad de los motores diésel para funcionar con aceite de cacahuete.

Durante la Segunda Guerra Mundial, se utilizó en África tanto aceite de palma como aceite de cacahuete como combustible para vehículos militares. Después de la guerra, el desarrollo tecnológico condujo a un uso casi exclusivo de combustibles derivados del petróleo; además, los motores diésel se mejoraron enormemente, especialmente con respecto a los inyectores y los sistemas de control, de tal manera que hubo poca flexibilidad para el uso de combustibles diferentes al gasóleo. Al mismo tiempo, los combustibles vegetales fueron abandonados progresivamente debido al alto costo de producción y la inconstancia cualitativa del producto.

Durante la crisis del petróleo de los años setenta, la atención se centró en el uso de aceites vegetales como combustibles diésel, pero esto fue difícil por varias razones (formación de costras en el motor de combustión interna, obstrucción de los inyectores, dilución del lubricante). La investigación se dirigió entonces hacia la preparación, a partir de aceites vegetales, de ésteres metílicos o etílicos y su uso en motores diésel. Los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos se obtienen a partir de aceites vegetales mediante transesterificación con metanol o etanol. En los años ochenta se propuso un enfoque alternativo para la conversión de aceites vegetales y consiste en la hidrogenación forzada de estos para producir fracciones de hidrocarburos con un punto de ebullición compatible con los combustibles diésel obtenidos del petróleo. La hidrogenación forzada de aceites vegetales provoca la eliminación de oxígeno con la formación simultánea de una mezcla de H₂O, CO₂ y CO, en proporciones recíprocas que varían de acuerdo con las condiciones operativas. El éster de partida se transforma predominantemente en hidrocarburos con respecto tanto a los ácidos grasos como a la glicerina. Se pueden formar pequeños alcoholes libres junto con los hidrocarburos.

La reacción de hidrogenación forzada de los aceites grasos para producir combustibles líquidos se estudió, por ejemplo, todavía en los años ochenta, por Nunes et al., quien, en el artículo titulado "Hydrocraquage sous pression d'une huile de soja: procedure d'etude et allure generale de la transformation" (Rev. Inst. Fr. Pet. 1986, volumen 41, página 421 en adelante) describe el hidrocrqueo de aceite de soja con un catalizador bifuncional. A una temperatura superior a 673°K, se observa descarbonilación y descarboxilación de los ácidos grasos, junto con una distinta hidrogenólisis debido a la presencia del catalizador metálico. Los principales productos son hidrocarburos de cadena lineal.

J. Gusmao et al. (Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/Al₂O₃, Catalysis Today 5 of 1989, de la página 533 en adelante) demuestra cómo, en la hidrogenación del aceite de soja, la fracción de hidrocarburos obtenida consiste principalmente en parafinas lineales (96% en moles de C₁₅ - C₁₆- C₁₇-C₁₈).

La patente de EE.UU. 4.992.605 describe un procedimiento para producir fracciones de hidrocarburos en el intervalo C₁₅-C₁₈ mediante la hidrogenación de aceites vegetales tales como aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma o aceites grasos contenidos en la pasta papelera de pinos (aceite de tall). Esta fracción de hidrocarburos consiste predominantemente en parafinas lineales (C₁₅-C₁₈) y se caracteriza por un alto índice de cetano, que es tal que se puede usar como un mejorador de cetano.

En "Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement", Bioresources Technology 56 (1996), páginas 13 a 18, la aplicación descrita en el documento US 4.992.605 se resume a escala de laboratorio para producir un producto hidrogenado a partir de aceite de canola. La fracción de hidrocarburos consiste casi exclusivamente en parafinas lineales y la fracción que destila dentro del intervalo de destilación del combustible diésel tiene un índice de cetano que varía de 55 a 90. Otros productos de hidrogenación incluyen hidrocarburos ligeros de C₁-C₅, agua y CO₂. La fracción diésel se define como "súper cetano". La densidad (0,790 g/ml) es compatible con el combustible diésel, mientras que la viscosidad es ligeramente superior. Sin embargo, el límite real de esta fracción está relacionado con las pobres propiedades a temperatura fría (puntos de condensación y enturbiamiento) asociadas a la linealidad de las parafinas, que supera los 20°C. Por esta razón, la fracción "súper cetano" se puede usar en una mezcla con diésel convencional pero no durante los meses de invierno.

El documento EP 1396531 describe un procedimiento para la producción de componentes hidrocarbonados a partir de mezclas de origen vegetal o animal. Se describe la formación de una mezcla con un contenido de isoparafinas del 73%. El procedimiento comprende una etapa de prehidrogenación, una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y una etapa de isomerización que opera usando el principio de flujo en contracorriente. La etapa de prehidrogenación, que se lleva a cabo en condiciones suaves, es necesaria para saturar los dobles enlaces presentes y evitar las reacciones secundarias indeseadas en las etapas del procedimiento subsiguientes. En las etapas de isomerización

es absolutamente indispensable operar en contracorriente para proteger el catalizador de la desactivación causada por el agua contenida en la alimentación derivada del paso HDO anterior: cuando se opera en contracorriente, parte del agua contenida en la alimentación de hidrocarburo se retira, antes de que dicha alimentación entre en contacto con todo el catalizador del lecho catalítico.

5 Ahora se ha encontrado un procedimiento para la producción de una mezcla de hidrocarburos que se puede usar como combustible diésel o como componente para gasóleo mediante la hidrodeseoxigenación de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres, tales como aceites vegetales, por ejemplo, tal como aceite de girasol, colza, canola, palma o aceites grasos contenidos en la pasta papelera de pino (aceite de tall), seguido de hidroisomerización, que permite obtener mezclas de
10 hidrocarburos, en las que el contenido de isoparafinas puede superar el 80%, siendo la parte restante n-parafinas.

Las composiciones catalíticas particulares que se usan en la etapa de hidroisomerización no solo permiten obtener un producto de mayor calidad como combustible diésel con respecto a los cortes obtenidos con los procedimientos conocidos, sino que también tienen características que les permiten ser usadas en presencia de agua sin experimentar desactivación o, en cualquier caso, ser fácilmente regeneradas durante la hidroisomerización misma
15 mediante una elevación moderada de la temperatura.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una fracción de hidrocarburos que se puede usar como combustible diésel o como componente de combustible diésel, a partir de una mezcla de un origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos y posiblemente también contiene ácidos grasos, que comprende las siguientes etapas:

20 1) someter la mezcla de origen biológico a hidrodeseoxigenación con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeseoxigenación;

2) someter la mezcla resultante de la etapa (1) a hidroisomerización, después del posible tratamiento de purificación, llevando a cabo dicha hidroisomerización en presencia de un sistema catalítico que comprende:

a) un portador de naturaleza ácida que comprende una silico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que
25 tiene una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica superior a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,

b) un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.

Las mezclas de origen biológico usadas en el procedimiento de la presente invención contienen ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres, y pueden ser mezclas de origen vegetal o animal. La cantidad de ácidos grasos puede variar, por ejemplo, de 2 a 20% en peso con respecto a la mezcla total de un origen biológico. Los ésteres de ácidos grasos contenidos en dichas mezclas son típicamente triglicéridos de ácidos grasos, en los que la cadena hidrocarbonada del ácido graso puede contener de 12 a 24 átomos de carbono y puede ser monoinsaturada o poliinsaturada. Las mezclas de origen biológico se pueden seleccionar de entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o mezclas de los mismos. Los aceites y grasas vegetales pueden ser aceites de girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, cacahuete, ricino, mostaza, coco o aceites grasos contenidos en la pasta papelera de pino (aceite de tall), o sus mezclas. Los aceites o grasas animales se pueden seleccionar de entre grasa de beicon, tocino, sebo, grasas de leche y sus mezclas. También se pueden usar grasas o aceites reciclados de la industria alimentaria, de origen animal o vegetal. Los aceites o grasas vegetales también se pueden derivar de plantas seleccionadas por manipulación genética.
30
35
40

Las mezclas de un origen biológico usadas en el procedimiento de la presente invención también se pueden mezclar con otros componentes antes de alimentar al procedimiento, por ejemplo, mezclado con uno o más hidrocarburos.

En la primera etapa (etapa HDO), la mezcla de origen biológico se hidrodeseoxigena con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeseoxigenación.

45 En esta etapa, está la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en las cadenas de éster de los triglicéridos, el craqueo de la estructura de triglicéridos y la desoxigenación por medio de tanto la descarboxilación como la hidrogenación con la formación de agua.

Los catalizadores que se pueden usar son todos catalizadores de hidrogenación conocidos en la técnica que contienen uno o más metales seleccionados de metales del grupo VIII y del grupo VIB, apropiadamente soportados.
50 Los soportes apropiados para este propósito consisten en uno o más óxidos metálicos, preferentemente alúmina, sílice, titanía, zirconia o sus mezclas. El metal o metales se seleccionan preferentemente de Pd, Pt, Ni, o de pares de metales Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W, siendo preferidos Ni-Mo y Co-Mo. Estos catalizadores se preparan típicamente por impregnación del portador de óxido con una disolución de una sal apropiada del metal o metales. La impregnación va seguida a continuación de tratamiento térmico en una atmósfera apropiada para descomponer la sal precursora y obtener el metal soportado. Es posible proceder con impregnaciones sucesivas para alcanzar el
55 nivel de carga deseado del metal y, en el caso de varios metales, también para diferenciar su soporte. También se

conocen procedimientos para la producción de dichos catalizadores, en lugar de por impregnación, por precipitación del precursor metálico a partir de una disolución salina del propio metal sobre el soporte, o por coprecipitación de los diversos componentes del catalizador, es decir, el metal y el soporte.

5 También se pueden usar composiciones catalíticas, tales como Ni-Mo-P sobre zeolita, Pd/Zeolita, Pt/MSA, en la que MSA es una silico-alúmina que tiene características particulares, descrita en los documentos EP 340868, EP659478, EP812804, y también se usa como soporte para las composiciones catalíticas adoptadas en la etapa de hidroisomerización subsecuente. Los catalizadores que se pueden usar bien en la etapa HDO de la presente invención se describen, por ejemplo, en J. T. Richardson, "Principal of catalyst development", Plenum Press, Nueva York, 1989, Charter 6.

10 Los catalizadores del tipo Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W son previamente sulfurados. Los procedimientos de presulfuración se efectúan según las técnicas conocidas.

Con el fin de mantener el catalizador en forma sulfurada, el agente sulfurante, por ejemplo, dimetildisulfuro, se alimenta simultáneamente con la carga de origen biológico, después de una posible etapa de purificación de dicha carga, en una cantidad que varía de 0,02 a 0,5% en peso (140-3.400 ppm de S).

15 Alternativamente, es posible proceder con la co-alimentación de un gasóleo de "destilación directa" con un alto contenido de S ($S > 1\%$), en una concentración tal que casi corresponda al mismo contenido total de S en la carga.

20 La reacción de HDO se lleva a cabo en una zona de reacción que comprende uno o más lechos catalíticos, en uno o más reactores. Según un aspecto preferido, se lleva a cabo en un reactor de hidrotatamiento de lecho fijo típico. El flujo de hidrógeno y materia prima de origen biológico se puede enviar en equicorriente o en contracorriente. El reactor puede tener lechos catalíticos adiabáticos en un número superior o igual a 2. Como es una reacción exotérmica, con la producción de calor, hay un aumento de temperatura en cada lecho catalítico. Mediante la alimentación, entre un lecho catalítico y el otro, de una corriente de hidrógeno y/o alimentación líquida a una temperatura definida, es posible obtener un perfil de temperatura constante o creciente. Este procedimiento operativo normalmente se indica como "alimentación dividida".

25 Alternativamente a un reactor en capas adiabáticas, se puede recurrir a un reactor de haz de tubos. El catalizador se carga apropiadamente dentro de los tubos, mientras que un líquido diatérmico (aceite Dowtherm) se envía al lado de la capa para retirar el calor de la reacción.

30 Para una mejor regulación del perfil térmico en el reactor ya sea con capas adiabáticas o con haz de tubos, el reactor mismo puede funcionar con la recirculación de una parte de los efluentes, según la tipología conocida como reactor de reciclado. La función del reciclado es diluir la alimentación de nueva aportación en el reactor, limitando así los picos térmicos debido a la exotermicidad de la reacción.

La relación de reciclado, es decir, la cantidad de fracción recirculada con respecto a la carga nueva puede variar de 0,5 a 5 peso/peso.

35 Una configuración de reactor adicional que se puede usar para esta aplicación es un reactor de suspensión en el que el catalizador de hidrodeseoxigenación se forma apropiadamente en forma de microesferas y se dispersa en el medio de reacción. La mezcla gas-líquido-sólido en este caso se puede favorecer por agitación mecánica o por recirculación forzada de los fluidos de reacción.

40 La etapa HDO se lleva a cabo preferentemente a una presión que varía de 25 a 70 bar, preferentemente de 30 a 50 bar, y a una temperatura que varía de 240 a 450°C, preferentemente de 270 a 430°C. Es preferible operar con un LHSV que varía de 0,5 a 2 horas⁻¹, incluso más preferentemente de 0,5 a 1 hora⁻¹. La relación H2/mezcla de origen biológico varía preferentemente de 400 a 2.000 n/l.

45 Antes de la etapa HDO, la materia prima de origen biológico se puede tratar apropiadamente para eliminar el contenido de metales alcalinos (por ejemplo, Na, K) y metales alcalinotérreos (por ejemplo, Ca), posiblemente contenidos en la carga. Este pretratamiento se puede llevar a cabo mediante adsorción sobre un material apropiado: por ejemplo, las conocidas técnicas de percolación se pueden usar en una columna rellena con tierra ácida o arcillas tales como, por ejemplo, montmorillonitas, bentonitas, esmectitas, sepiolitas ácidas. Para este propósito, se pueden usar los productos disponibles en el mercado tales como Filtrol, Tonsil, Bentolites H y L, SAT-1.

50 Alternativamente, se pueden usar resinas de intercambio iónico, o lavados ligeramente ácidos obtenidos, por ejemplo, por contacto con ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, preferentemente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

55 Los efluentes de la etapa (1) de HDO se someten preferentemente a un tratamiento de purificación antes de ser enviados a la siguiente etapa de hidroisomerización. El tratamiento de purificación puede comprender una etapa de separación y una etapa de lavado. Según este aspecto preferido, los efluentes de la etapa (1) se envían a un separador gas-líquido a alta presión. Se recupera una fase gaseosa que consiste esencialmente en hidrógeno, agua, CO y CO₂ y parafinas ligeras (C4-). También pueden estar presentes NH₃, PH₃ y H₂S en pequeñas cantidades.

Después de la separación, la fase gaseosa se enfría y el agua (que posiblemente contiene trazas de alcoholes y ácidos carboxílicos) y los hidrocarburos condensables se separan por condensación. La fase gaseosa restante se purifica para permitir el reciclado del hidrógeno a la etapa (1) de reacción. Se adoptan métodos de la técnica conocida para la purificación, por medio de lavados cáusticos, por ejemplo con disoluciones acuosas de NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o mediante la técnica de purificación bien conocida con aminas (por ejemplo, MEA, monoetanolamina, o DEA, dietanolamina). Al final de la purificación, se retiran el CO_2 , H_2S , PH_3 y NH_3 y la fracción gaseosa obtenida de este modo consiste esencialmente en H_2 con posibles trazas de CO. Para limitar la acumulación de CO en los gases reciclados, se puede retirar mediante lavado con cuproamonio o por metanación, según tecnologías conocidas por los expertos en el campo.

La fase líquida separada en el separador de alta presión consiste en una fracción de hidrocarburos, que consiste esencialmente en parafinas lineales con un número de átomos de carbono que varía de 14 a 21, prevalentemente de 15 a 19. Dependiendo de las condiciones de operación del separador, la fracción líquida puede contener pequeñas cantidades de H_2O y compuestos oxigenados, como por ejemplo, alcoholes y compuestos de carbonilo. El S residual puede ser inferior a 10 ppm. La fracción líquida se puede lavar a continuación con un hidrocarburo gaseoso, por ejemplo, CH_4 , o nitrógeno o hidrógeno, en un depurador, para reducir aún más el contenido de agua.

La mezcla de hidrocarburos resultante se alimenta a la siguiente etapa de hidroisomerización (2). La etapa de hidroisomerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y una composición catalítica que comprende:

a) un soporte de naturaleza ácida que comprende una silico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área superficial superior a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro de poro promedio inferior a 40 Å,

b) un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.

El portador de naturaleza ácida (a) de la composición catalítica usada en la presente invención comprende una silico-alúmina que tiene preferentemente una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 50 a 300.

Según un aspecto preferido, el portador de naturaleza ácida (a) comprende una silico-alúmina con una porosidad que varía de 0,3 a 0,6 ml/g.

Las silico-alúminas micro-mesoporosas totalmente amorfas que se pueden usar como portador (a) de las composiciones catalíticas de la etapa de hidroisomerización de la presente invención se describen en los documentos US 5.049.536, EP 659478, EP 812804, y se llaman MSA. Su patrón de XRD de polvo no tiene una estructura cristalina y no muestra ningún pico. Los documentos US 5.049.536, EP 659478, EP 812804 también describen diversos métodos para preparar silico-alúminas apropiadas como portador (a). Las silico-alúminas que se pueden usar, por ejemplo, para el procedimiento de la presente invención se pueden preparar, según el documento EP 659478, partiendo de hidróxido de tetraalquilamonio, un compuesto de aluminio que se puede hidrolizar a Al_2O_3 , y un compuesto de silicio que se puede hidrolizar a SiO_2 , en el que dicho hidróxido de tetraalquilamonio es un hidróxido de tetra(alquil de C2-C5)amonio, dicho compuesto de aluminio hidrolizable es un alcóxido de tri(alcóxido de C2-C4) de aluminio y dicho compuesto de silicio hidrolizable es un ortosilicato de tetraalquilo de C1-C5: estos reactivos se someten a hidrólisis y gelificación que funcionan a una temperatura igual o superior al punto de ebullición, a presión atmosférica, de cualquier alcohol que se desarrolle como subproducto de dicha reacción de hidrólisis, sin la eliminación o eliminación sustancial de dichos alcoholes del medio de reacción. El gel de este modo producido se seca y se calcina, preferentemente en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 500 a 700°C, durante un período de 6-10 horas. Es preferible operar preparando una disolución acuosa del hidróxido de tetraalquilamonio y el trialcóxido de aluminio y el tetraalquilortosilicato se añade a dicha disolución acuosa, operando a una temperatura inferior a la temperatura de hidrólisis, con una cantidad de los reactivos que es tal para respetar la relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1, la relación en moles de hidróxido de tetraalquilamonio/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1 y la relación en moles de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1, la hidrólisis y la gelificación es provocada por el calentamiento a una temperatura más alta de aproximadamente 65°C hasta alrededor de 110°C, operando en un autoclave a la presión autógena del sistema, o a presión atmosférica en un reactor equipado con un condensador.

Según el documento EP 812804, se pueden preparar silico-alúminas que se pueden usar como componente (a) de la composición catalítica para la etapa de hidroisomerización por medio de un procedimiento que comprende:

- preparar una mezcla partiendo de un tetraalquilortosilicato, un alcohol o dialcohol alquílico de C_3 - C_6 , un hidróxido de tetraalquilamonio que tiene la fórmula $\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}$ en la que R_1 es un alquilo de C_3 - C_7 y R_2 es un alquilo de C_1 o de C_3 - C_7 , en presencia de un compuesto de aluminio hidrolizable, en el que las relaciones en moles se encuentran dentro de los siguientes intervalos:

alcohol/ $\text{SiO}_2 \leq 20$

$\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}/\text{SiO}_2 = 0,05-0,4$

$H_2O/SiO_2 = 1-40$

Al_2O_3/SiO_2 mayor que 0 y menor que 0,02

- someter dicha mezcla a hidrólisis y subsecuente gelificación a una temperatura próxima al punto de ebullición del alcohol o mezcla de alcoholes presentes;

5 - someter el gel obtenido al secado y a la calcinación.

El portador de naturaleza ácida (a) del catalizador que se usa en el procedimiento de la presente invención puede estar en forma de un producto extruido que contiene aglomerantes tradicionales, tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, bohemita o pseudoboemita. El producto extruido se puede preparar según técnicas bien conocidas por expertos en el campo. La silico-alúmina y el aglomerante se pueden premezclar en relaciones en peso que varían de 30:70 a 90:10, preferentemente de 50:50 a 70:30. Al final de la mezcla, el producto obtenido se consolida en la forma final deseada, por ejemplo, gránulos o comprimidos extruidos. Según una realización preferida, se pueden usar los métodos y aglomerantes descritos en los documentos EP 550922 y EP 665055, prefiriéndose este último, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

10 Un método de preparación típico del componente de naturaleza ácida (a) en forma de un producto extruido (documento EP 665055) comprende las siguientes etapas:

(A) preparar una disolución acuosa de un hidróxido de tetra-alquilamonio (TAA-OH), un compuesto soluble de aluminio capaz de hidrolizarse a Al_2O_3 y un compuesto de silicio capaz de hidrolizarse a SiO_2 , con las siguientes relaciones en moles:

SiO_2/Al_2O_3 de 30/1 a 500/1

20 TAA-OH/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1

H_2O/SiO_2 de 5/1 a 40/1

(B) calentar la disolución obtenida de este modo para provocar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla A con una viscosidad que varía de 0,01 a 100 Pa.s;

25 (C) añadir a la mezcla A, primero un aglomerante que pertenece al grupo de bohemitas o pseudoboemitas, con una relación en peso con la mezcla A que varía de 0,05 a 0,5, y subsecuentemente un ácido mineral u orgánico en una cantidad que varía de 0,5 a 8,0 g por 100 g de aglomerante;

(D) calentar la mezcla obtenida en el punto (C) a una temperatura que varía de 40 a 90°C, hasta que se obtiene una pasta homogénea, que se somete a extrusión y granulación;

(E) secar y calcinar el producto extruido en una atmósfera oxidante.

30 Los agentes plastificantes, tales como metilcelulosa, se añaden preferentemente también en la etapa (C) para favorecer la formación de una pasta homogénea y fácilmente procesable.

De esta manera, se obtiene un portador ácido granular que contiene preferentemente una cantidad que varía de 30 a 70% en peso de aglomerante inorgánico inerte, la cantidad restante que consiste en silico-alúmina amorfa que tiene esencialmente las mismas características con respecto a la porosidad, extensión superficial y estructura descritas anteriormente para la misma silico-alúmina sin un aglomerante.

40 Con respecto a los metales contenidos en el componente metálico (b) de las composiciones catalíticas usadas en la etapa de hidroisomerización del procedimiento de la presente invención, estos se seleccionan de metales del grupo VIII, opcionalmente mezclados con uno o más metales del grupo VIB. Se prefieren las composiciones que contienen solo metales del grupo VIII. El metal o metales del grupo VIII se seleccionan preferentemente de Pt, Pd, Ni y Co. En particular, cuando el componente metálico contiene solo metales del grupo VIII, el metal o metales se seleccionan preferentemente de Pt, Pd y Ni. Cuando el componente metálico contiene uno o más metales del grupo VIII y uno o más metales del grupo VIB, el metal del grupo VIII se selecciona preferentemente de Ni y Co. El metal del grupo VIB se selecciona preferentemente de Mo y W.

45 El metal del grupo VIII está preferentemente en una cantidad que varía de 0,1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica. El metal del grupo VIB, cuando está presente, está en una cantidad que varía de 1 a 50, incluso más preferentemente en una cantidad que varía de 5 a 35% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica. El porcentaje en peso del metal, o metales, se refiere al contenido de metal expresado como un elemento metálico; en el catalizador final, después de la calcinación, dicho metal está en forma de un óxido.

50 Los metales del grupo VIII, y opcionalmente el grupo VI, contenidos en la composición catalítica usada en la etapa de hidroisomerización (2) se pueden depositar sobre el portador (a) con todas las técnicas conocidas por los expertos en el campo. Las composiciones catalíticas que se pueden usar bien en la etapa de hidroisomerización de

la presente invención que contienen uno o más metales del grupo VIII, y sus preparaciones, se describen en los documentos EP 582347, EP 1101813 y WO 2005/103207. En particular, el documento EP 582347 describe composiciones catalíticas, que se pueden usar en la hidroisomerización de n-parafinas, que contienen uno o más metales del grupo VIII y un portador de gel de sílice y alúmina amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro predominantemente dentro del intervalo de 10 a 30 Å. El documento EP 1101813 describe composiciones catalíticas, que se pueden usar para la preparación de destilados medios, que contienen uno o más metales del grupo VIII y un portador de un gel calcinado de sílice y alúmina, amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,2 a 0,8 ml/g y un diámetro medio de poro dentro del intervalo de 10 a 40 Å.

El documento WO 2005/103207 describe composiciones catalíticas que se pueden usar para la mejora de destilados, que contienen uno o más metales seleccionados de Pt, Pd, Ir, Ru, Rh y Re y un portador de sílice-alúmina, amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica superior a 500 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g y un diámetro medio de poro inferior a 40 Å.

En general, en las composiciones usadas en la etapa (2) de hidroisomerización, que contienen solo el metal del grupo VIII, el metal, según las preparaciones descritas en las patentes indicadas anteriormente, se puede introducir por medio de impregnación o intercambio iónico. Según la primera técnica, el componente de una naturaleza ácida (a), también en forma extruida, y preferentemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, se humedece con una disolución acuosa de un compuesto del metal de grupo VIII que opera, por ejemplo, a temperatura ambiente, y a un pH que varía de 1 a 4. La disolución acuosa preferentemente tiene una concentración de metal expresada en g/l que varía de 0,2 a 2,0. El producto resultante se seca, preferentemente en aire, a temperatura ambiente, y se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 200 a 600°C.

En el caso de la impregnación con alcohol, el componente ácido (a), también en forma extruida, y preferentemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, se suspende en una disolución de alcohol que contiene el metal. Después de la impregnación, el sólido se seca y se calcina.

Según la técnica de intercambio iónico, el componente ácido (a), también en forma extruida, y preferentemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, se suspende en una disolución acuosa de un complejo o sal del metal, operando a temperatura ambiente y a pH que varía de 6 a 10. Después del intercambio iónico, el sólido se separa, se lava con agua, se seca y finalmente se trata térmicamente en una atmósfera inerte y oxidante.

Las temperaturas que se pueden usar para este propósito son aquellas que varían de 200 a 600°C.

Los compuestos de metales que se pueden usar bien en las preparaciones descritas anteriormente son: H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, PdCl_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$. Cuando la composición catalítica comprende más de un metal del grupo VIII, la impregnación se lleva a cabo como sigue: el componente ácido (a), también en forma extruida, y preferentemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP665055, se humedece con una disolución de un compuesto de un primer metal, el producto resultante se seca, opcionalmente se calcina, y se impregna con una disolución de un compuesto de un segundo metal. El producto se seca y a continuación se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 200 a 600°C. Alternativamente, se puede usar una única disolución acuosa que contiene dos o más compuestos de diferentes metales para introducir simultáneamente dichos metales.

Antes de ser usado, el catalizador se activa mediante las técnicas conocidas, por ejemplo, por medio de un tratamiento de reducción, y preferentemente por medio de secado y subsecuente reducción. El secado se efectúa en una atmósfera inerte a temperaturas que varían de 25 a 100°C, mientras que la reducción se obtiene por tratamiento térmico del catalizador en una atmósfera reductora (H_2) a una temperatura que varía de 300 a 450°C, y una presión que varía preferentemente de 1 a 50 bar. Las composiciones catalíticas que se pueden usar bien en la etapa de hidroisomerización de la presente invención que contiene uno o más metales del grupo VIII y adicionalmente uno o más metales del grupo VIB, y sus preparaciones, se describen en los documentos EP 908231 y EP 1050571. En particular, el documento EP 908231 describe composiciones catalíticas que contienen una mezcla de metales pertenecientes a los grupos VIB y VIII y un portador de gel de sílice y alúmina amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica en el intervalo de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro medio de poro dentro del intervalo de 10 a 40 Å. Cuando el catalizador de hidroisomerización también contiene un metal del grupo VIB en la fase metálica (b), el catalizador se puede preparar por medio de impregnación acuosa o alcohólica. Más específicamente, según una primera técnica, la sílice-alúmina, también en forma extruida, y preferentemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, se humedece con una disolución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIB, que opera a temperatura ambiente o una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Después de la impregnación acuosa, el sólido se seca y a continuación se efectúa una nueva

impregnación con una disolución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIII. Después de la impregnación acuosa, el sólido se seca de nuevo y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante. Las temperaturas apropiadas para este tratamiento térmico varían de 200 a 600°C. La impregnación acuosa de la fase metálica también se puede efectuar en una sola etapa, en la que el portador ácido a base de silico-alúmina se humedece con una única disolución acuosa que contiene los dos compuestos metálicos de los grupos VIB y VIII, procediendo subsecuentemente con los mismos procedimientos de operación descritos anteriormente. En la técnica de impregnación con alcohol, la silico-alúmina, también en forma extruida, y preferentemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, se suspende en una disolución alcohólica de un compuesto de un metal del grupo VIB y un compuesto de un metal del grupo VIII, que opera a temperatura ambiente o un valor cercano a la temperatura ambiente. Después de la impregnación, el sólido se seca, preferentemente en aire, a una temperatura de alrededor de 100°C y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante, preferentemente en aire.

El catalizador de hidroisomerización final se puede formular y dar forma de productos extruidos que tienen formas diferentes (por ejemplo, cilíndricas, trilobuladas, etc.) como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1101813.

Las composiciones catalíticas usadas en la etapa de hidroisomerización de la presente invención tienen la característica de ser resistentes al agua: se puede observar un efecto inhibitor del agua sobre la actividad catalítica que se puede recuperar incrementando la temperatura, mientras que no se detectó ninguna desactivación irreversible. Un incremento de unos pocos °C, de 3 a 5, es normalmente suficiente para recuperar la caída de la actividad provocada por 1.000-2.000 ppm de H₂O en la carga hidrocarbonada. Es preferible operar con un contenido de agua de alrededor de 1.000 ppm, incluso más preferentemente a un nivel inferior a 300 ppm.

La configuración del reactor para la etapa de hidroisomerización es un reactor de lecho fijo. El control térmico en este caso no es crítico ya que la reacción es ligeramente exotérmica. Por esta razón, es apropiado un reactor adiabático estratificado. En cualquier caso, también se puede usar un reactor de haz de tubos.

La alimentación líquida que se deriva de la etapa de hidrodesoxigenación se puede enviar al reactor en equicorriente o en contracorriente con respecto al hidrógeno. Se prefiere el procedimiento a contracorriente cuando la alimentación líquida contiene un nivel significativo de agua y/o compuestos oxigenados no convertidos en la primera etapa del procedimiento (> 300 ppm de oxígeno).

El agua presente, o formada por los compuestos oxigenados durante la hidroisomerización, se retira por lo tanto en fase gaseosa en la primera parte del lecho catalítico, reduciendo de este modo el tiempo de contacto con el resto del catalizador. Una disposición particularmente preferida para esta etapa catalítica es un reactor con un número de capas superior o igual a 2, en el que la primera capa cubierta por la corriente de hidrocarburo líquido derivada de la etapa de hidrodesoxigenación, por lo tanto correspondiente a la última capa cubierta por la corriente de hidrógeno gaseoso, no consiste en el catalizador, sino en una carga de material inerte estructurado, por ejemplo cerámica o acero inoxidable, o gránulos o esferulas de material inerte, tal como piedra pómez, alúmina alfa, vidrio. El papel de la carga es favorecer el contacto gas-líquido, ya que la carga hidrocarbonada a isomerizar encontrará la corriente de hidrógeno gaseoso antes de fluir sobre el lecho catalítico, siendo anhidrificada adicionalmente de este modo.

La hidroisomerización se puede efectuar a una temperatura que varía de 250 a 450°C, preferentemente de 280 a 380°C, y a una presión que varía de 25 a 70 bar, preferentemente de 30 a 50 bar. Es preferible operar a una LHSV que varía de 0,5 a 2 horas⁻¹. La relación H₂/HC varía preferentemente de 200 a 1000 nl/l.

La mezcla resultante de la etapa de hidroisomerización se somete a destilación para obtener una mezcla de hidrocarburos purificada que se puede usar como combustible diésel.

La Figura 1 ilustra un esquema de planta que se puede usar en el procedimiento de la presente invención para producir fracciones de hidrocarburos que se pueden usar como combustible diésel, a partir de una mezcla de un origen biológico (mezcla biológica) que contiene ésteres de ácidos grasos y opcionalmente cantidades de ácidos grasos libres. El esquema de la Figura 1 está de acuerdo con lo que se describe anteriormente en relación con la hidrodesoxigenación (reactor DEOX), la purificación por medio de un separador de alta presión y lavado (SEP) y etapas de hidroisomerización (reactor ISOM). En el esquema, después del reactor de hidroisomerización, también están las etapas de separación subsecuente, por medio de un separador y destilador, para aislar el gasóleo obtenido. La línea discontinua representa un posible reciclaje del efluente derivado de la primera etapa.

Se proporcionan algunos ejemplos de realización práctica del procedimiento objetivo de la presente invención para una descripción más detallada con fines puramente ilustrativos de aspectos particulares de la invención, que, sin embargo, de ninguna manera se pueden considerar limitantes del alcance general de la invención misma.

Ejemplo 1 - Preparación del catalizador de Pt/MSA

Reactivos y materiales

Los siguientes reactivos comerciales se usaron en la preparación descrita a continuación:

hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) SACHEM

tri-isopropóxido de aluminio FLUKA

tetra-etilsilicato DYNAMIT NOBEL

alúmina (VERSAL 250, Pseudo-Boehmite) LAROCHE

5 metilcelulosa (METHOCEL) FLUKA.

Los reactivos y/o disolventes usados y no indicados anteriormente son los más ampliamente usados y se pueden encontrar fácilmente en operadores comerciales normales especializados en el campo.

Ejemplo preparativo

(i) Preparación del gel de silico-alúmina

10 Se lavó preliminarmente un reactor de 100 litros con 75 litros de una disolución al 1% en peso de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) en agua desmineralizada, manteniendo el líquido bajo agitación durante 6 horas a 120°C. La disolución de lavado se descarga y se introducen 23,5 litros de agua desmineralizada, 19,6 kg de una disolución acuosa al 14,4% en peso de TPA-OH (13,8 moles) y 600 g de tri-isopropóxido de aluminio (2,94 moles).
 15 La mezcla se calienta a 60°C y se mantiene en agitación a esta temperatura durante 1 hora, para obtener una disolución transparente. La temperatura de la disolución se lleva a continuación a 90°C y se añaden rápidamente 31,1 kg de tetraetilsilicato (149 moles). El reactor se cierra y la velocidad de agitación se regula a alrededor de 1,2 m/s, manteniendo la mezcla bajo agitación durante tres horas a una temperatura que varía de 80 a 90°C, con control regulado por termostato para retirar el calor producido por la reacción de hidrólisis. La presión en el reactor aumenta a aproximadamente 0,2 MPa. Al final, la mezcla de reacción se descarga y se enfría a temperatura ambiente,
 20 obteniéndose un gel homogéneo y relativamente fluido (viscosidad 0,011 Pa.s) que tiene las siguientes relaciones en moles de composición:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 101$$

$$\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,093$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 21$$

25 ii) Preparación del producto extruido

1.150 g de alúmina (VERSAL 150), previamente secados durante 3 horas en aire a 150°C, y 190 g de metilcelulosa, se cargan en un mezclador de reja de 10 litros, mantenido a una velocidad de agitación de 70-80 revoluciones por minuto. Se añaden a continuación 5 kg del gel de silico-alúmina preparado como se describe anteriormente y que se deja reposar durante alrededor de 20 horas se añaden durante un período de tiempo de alrededor de 15 minutos, y
 30 la mezcla se deja en agitación durante alrededor de 1 hora. Se añaden 6 g de ácido acético glacial y la temperatura del mezclador se lleva a alrededor de 60°C, continuando subsecuentemente la agitación hasta que se obtiene una pasta homogénea, que tiene la consistencia deseada para la subsecuente extrusión.

La pasta homogénea obtenida como se describe anteriormente se carga en un extrusor de tipo HUTT, se extruye y se corta en pelets cilíndricos que tienen el tamaño deseado (alrededor de 2 x 4 mm). El producto se deja reposar durante aproximadamente 6-8 horas y a continuación se seca manteniéndolo en una corriente de aire a 100°C durante 5 horas. Finalmente se calcina en una mufla a 550°C durante 3 horas en un flujo de nitrógeno y durante 8 horas más en aire.

De este modo se obtiene un sólido poroso con características ácidas, que consiste esencialmente en sílice/alúmina (rendimiento del 95% con respecto a los respectivos reactivos iniciales), que tiene una BET de 608 m²/g.

40 iii) Impregnación del portador con platino

12,1 ml de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,6 M que contiene 4,5 g/l de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, 0,133 mmol) se hacen gotear bajo agitación lenta en un recipiente de vidrio que contiene 10 g del sólido poroso preparado como se describe anteriormente. La mezcla obtenida de este modo se deja en agitación durante 16 horas a temperatura ambiente. El agua a continuación se evapora a 60°C en una corriente de aire, durante un
 45 período de alrededor de 1 hora. El sólido obtenido se seca a continuación manteniéndolo a 150°C durante dos horas, y se calcina calentando en una mufla, en una corriente de aire, desde temperatura ambiente hasta 500°C durante un período de tres horas. Al final, se obtiene un catalizador soportado, que se usa en la etapa de hidroisomerización descrita en el ejemplo 3 a continuación, que tiene las siguientes características:

59,8% en peso de silico-alúmina amorfa (relación en moles de SiO₂/Al₂O₃ = 102)

50 39,9% en peso de alúmina (pseudo-bohemita)

0,3% en peso de platino

Volumen de poro: 0.6 ml/g

BET: 600 m²/g

Resistencia a la compresión: 10 kg/cm (radial);

5 90 kg/cm² (axial)

Ejemplo 2 - Etapa de hidrodeshidrogenación (HDO)

La experimentación se lleva a cabo en un repetidor continuo alimentado con aceite de soja que tiene las características indicadas en la Tabla 1 (aceite de soja refinado Sipral).

10 El aceite vegetal se alimenta a la primera etapa con hidrógeno en equicorriente en presencia del catalizador de hidrogenación comercial UOP UF 210 basado en NiMo/Al₂O₃ en forma sulfurada. La sulfuración del catalizador se lleva a cabo in situ usando gasóleo que contiene dimetildisulfuro (DMDS) en una concentración que varía progresivamente de 3 a 9% en peso, a una temperatura que varía progresivamente dentro del intervalo de 230 a 370°C y una presión de 70 bar, con una relación H₂/gasóleo de 1.300 nl/l y LHSV de 0,8 horas⁻¹. El aceite vegetal se alimenta al reactor en presencia de una pequeña cantidad de DMDS (0,025%) para mantener el catalizador en forma sulfurada.

15 La alimentación y el hidrógeno pasan por el reactor en modo de flujo descendente.

Las condiciones de operación usadas son las siguientes:

- Temperatura media: 340-350°C
- LHSV: 1 hora⁻¹
- 20 • Presión: 35 bar
- H₂/aceite: 1.500 nl/l

Tabla 1

	Aceite de soja refinado
% de ácido palmítico (C16-0)	13,06
% de ácido esteárico (C18-0)	0,84
% de ácido oleico (C18-1)	27,09
% de ácido linoleico (C18-2)	53,63
% de ácido linolénico (C18-3)	5,11
% de ácido araquídico (C20-0)	0,07
Acidez (mgKOH/g)	0,11
H ₂ O (ppm)	2.200
Na (ppm)	0,3
K (ppm)	0,7
Ca (ppm)	0,3
Mg (ppm)	0,1
Al (ppm)	0,01
P (ppm)	0,65
Fe (ppm)	<0,05
Cu (ppm)	0,02

ES 2 672 792 T3

* El primer número entre paréntesis indica los átomos de carbono, el segundo las insaturaciones.

El producto efluente se separa en un separador de gas/líquido de la fracción gaseosa que consiste en H₂, CO/CO₂ e hidrocarburos ligeros que consisten casi totalmente en C₃H₈.

- 5 El producto líquido, después de la separación del agua, consiste en n-parafinas, cuyas características y distribución se indican en la Tabla 2 a continuación y en la Figura 2.

Tabla 2

Densidad (g/ml)	0,7916
Carbono (% peso/peso)	84,64
Hidrógeno (% peso/peso)	14,83
Nitrógeno (ppm)	<1
Azufre (ppm)	3
Oxígeno (por diferencia, %)	0,5
H ₂ O (después de la anhidricación, ppm)	100
Compuestos monoaromáticos (%)	2,9
Compuestos diaromáticos (%)	0,5
Compuestos triaromáticos (%)	0,1
Compuestos aromáticos totales (%)	3,5
Punto de enturbiamiento	21
Gasolina en la materia prima (180°C, %)	0
Gasóleo en la materia prima (180-380°C, %)	96
Productos pesados en la materia prima 340+°C, %)	5
Productos pesados en la materia prima 380+°C, %)	4
Destilación simulada ASTM D2887	
Punto inicial, °C	173
2%	269
5%	272
10%	288
50%	309
90%	324
95%	351
98%	412
Punto final, °C	462
Distribución de parafina (%)	
n-parafinas totales	90,92
Iso-parafinas totales	9,08

n-parafinas de C11-	0,85
Iso-parafinas de C11-	0,2
n-parafinas de C12-C20	87,7
Iso-parafinas de C12-C20	6,5
n-parafinas de C20+	2,4
Iso-parafinas de C20+	3,1

Ejemplo 3 – Etapa de hidroisomerización

5 El producto obtenido en la etapa de desoxigenación descrita en el ejemplo 2, que contiene 100 ppm de H₂O residual, se trata en equicorriente con hidrógeno en presencia del catalizador Pt/MSA preparado en el ejemplo 1 anterior. Las condiciones de operación usadas se indican en la Tabla 3

Tabla 3

Temperatura	340-360°C
LHSV	2 hora ⁻¹
Presión	35 bar
H ₂ /HC	1.000 nl/l

10 El efluente del reactor de hidroisomerización consiste en una fase gaseosa y una fase líquida, las dos fases se separan en un separador de gas/líquido, la fase gaseosa analizada mediante GC consiste en parafinas ligeras de C₃/C₄ (LPG), mientras que la fase líquida separada, que contiene parafinas con un número de átomos de carbono que varía de 5 a 22, se analiza mediante GC para evaluar el nivel de isomerización, que, en estas condiciones operativas es del 79%, y se usa para evaluar la curva de destilación.

15 El hidrocarburo se envía a continuación a una columna de destilación para separar la fracción de gasolina (12,7%) de la fracción de diésel (87,3%). Esta última fracción, que contiene parafinas con un número de átomos de carbono que varía de 12 a 22, se caracterizó y las propiedades principales se indican en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4

Densidad, g/cm ³	ASTM D 4052-96	0,785
Azufre, ppm	ISO 20846	0
Punto de enturbiamiento, °C	ASTM D2500-05	-12
Número de cetano	ENI ISO 5165	>76
Compuestos aromáticos totales, %		<1
Iso-parafinas, %		80
n-parafinas, %		20
Destilación simulada (ASTM D2887)		
5%, °C		225
10%, °C		262
50%, °C		301
90%, °C		317
95%, °C		322

5 La figura 3 muestra el balance total de material del procedimiento relacionado con los ejemplos 2 y 3, la etapa de hidrodeshidrogenación se efectúa en el reactor DEOX, SEP es el separador de gas/líquido e ISOM es el reactor en el que se efectúa la etapa de hidroisomerización. Después del reactor de hidroisomerización, se representa la columna de destilación, de la que se recupera la fracción diésel.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una fracción de hidrocarburos que se puede usar como combustible diésel o como un componente de combustible diésel, partiendo de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, y que contiene posiblemente ácidos grasos libres, que comprende las siguientes etapas:
- 5 1) someter la mezcla de origen biológico a hidrodeshidrogenación con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación;
- 2) someter la mezcla resultante de la etapa (1) a hidroisomerización, después del posible tratamiento de purificación, siendo efectuada dicha hidroisomerización en presencia de hidrógeno y de un sistema catalítico que comprende:
- 10 a) un portador de naturaleza ácida que comprende silico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica mayor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro medio de poro menor de 40 Å,
- b) un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclados con uno o más metales del grupo VIB.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de origen biológico es una mezcla de un origen vegetal o animal.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que los ésteres de ácidos grasos contenidos en las mezclas de un origen biológico son triglicéridos de ácidos grasos, en el que la cadena hidrocarbonada del ácido graso contiene de 12 a 24 átomos de carbono y es mono- o poli-insaturada.
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que las mezclas de origen biológico se pueden seleccionar de aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o sus mezclas.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que los aceites o grasas vegetales, que se derivan posiblemente de plantas seleccionadas por medio de manipulación genética, se seleccionan de aceites de girasol, aceites de colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, lino, mostaza, cacahuete, ricino, coco o aceites grasos contenidos en la pasta papelera de pino (aceite de tall), aceites o grasas reciclados de la industria alimentaria y sus mezclas, y los aceites o grasas animales se seleccionan de grasa de beicon, tocino, sebo, grasas de la leche, aceites o grasas recicladas de la industria alimentaria y sus mezclas.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que las mezclas de origen biológico se mezclan con uno o más hidrocarburos antes de ser alimentadas a la etapa (1).
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación que contiene un portador y uno o más metales seleccionados de metales del grupo VIII y grupo VIB.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el metal o metales contenidos en el catalizador de la etapa (1) se seleccionan de Pd, Pt, Ni, o de los pares de metales Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W.
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el catalizador de la etapa (1) se selecciona de las composiciones catalíticas de Ni-Mo-P sobre zeolita, Pd/zeolita, Pt/MSA.
10. El procedimiento según la reivindicación 1 o 7, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en una zona de reacción que comprende uno o más lechos catalíticos, en uno o más reactores.
- 40 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en un reactor de hidrot ratamiento de lecho fijo.
12. El procedimiento según la reivindicación 7, 10, u 11, en el que en la etapa (1) la corriente de hidrógeno y la materia prima de origen biológico se pueden enviar en equicorriente o en contracorriente.
13. El procedimiento según la reivindicación 7, 10, u 11 o 12, en el que el reactor tiene capas adiabáticas en un número mayor o igual a 2.
- 45 14. El procedimiento según la reivindicación 10, 11 o 13, en el que una corriente de hidrógeno y/o materia prima líquida a una cierta temperatura, se envía entre un lecho catalítico y otro para crear un perfil de temperatura constante o creciente.
15. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que el reactor se hace funcionar con la recirculación de una parte de los efluentes.

16. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que se usa un reactor de suspensión, en el que el catalizador de hidrodeshidrogenación consiste en microesferas y está disperso en el medio de reacción y la mezcla se efectúa por medio de agitación mecánica o por recirculación forzada de los fluidos de reacción.
- 5 17. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (1) se lleva a cabo a una presión que varía de 25 a 70 bar y una temperatura que varía de 240 a 450°C.
18. El procedimiento según la reivindicación 17, llevado a cabo a una temperatura que varía de 270 a 430°C.
19. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que la presión varía de 30 a 50 bar.
20. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que en la etapa (1) se adopta una relación de H₂/mezcla de origen biológico que varía de 400 a 2.000 n/l.
- 10 21. El procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que los catalizadores basados en Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W se sulfuran antes de ser usados.
22. El procedimiento según la reivindicación anterior, en el que para mantener el catalizador en forma sulfurada, el agente sulfurante o, alternativamente, un gasóleo de destilación directa con un alto contenido de azufre se alimenta simultáneamente con la mezcla de origen biológico.
- 15 23. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de origen biológico se somete a un pretratamiento antes de ser alimentada a la etapa (1), en el que dicho pretratamiento se efectúa por absorción, tratamiento con resinas de intercambio iónico o lavados ligeramente ácidos.
- 20 24. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla resultante de la etapa (1) se somete a un tratamiento de purificación antes de ser sometida a hidroisomerización, en el que el tratamiento de purificación comprende una etapa de purificación y una etapa de lavado.
25. El procedimiento según la reivindicación 24, en el que, en la etapa de separación, la mezcla resultante de la etapa (1) se envía a un separador gas-líquido a alta presión para recuperar una fase gaseosa y una fase líquida.
- 25 26. El procedimiento según la reivindicación 25, en el que la fase líquida separada en el separador a alta presión, que consiste en una fracción de hidrocarburos, que consiste en parafinas lineales con varios átomos de carbono que varían de 14 a 21, se lava con hidrógeno o nitrógeno o un hidrocarburo gaseoso, en un depurador, antes de ser alimentada a una etapa (2) de hidroisomerización subsecuente.
27. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) la sílico-alúmina contenida en el portador de naturaleza ácida (a) tiene una relación en moles de SiO₂/Al₂O₃ que varía de 50 a 300.
- 30 28. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) la sílico-alúmina contenida en el portador de naturaleza ácida (a) tiene una porosidad que varía de 0,3 a 0,6 ml/g.
29. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) el componente de naturaleza ácida (a) del sistema catalítico está en la forma de un producto extruido que contiene un aglomerante.
- 35 30. El procedimiento según la reivindicación 29, en el que en la etapa (2) el componente de naturaleza ácida (a) del sistema catalítico en la forma de un producto extruido que contiene un aglomerante se prepara por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
- (A) preparar una disolución acuosa de un hidróxido de tetra-alquilamonio (TAA-OH), un compuesto de aluminio soluble capaz de hidrolizarse a Al₂O₃ y un compuesto de silicio capaz de hidrolizarse a SiO₂, con las siguientes relaciones en moles:
- SiO₂/Al₂O₃ de 30/1 a 500/1
- 40 TAA-OH/SiO₂ de 0,05/1 a 0,2/1
- H₂O/SiO₂ de 5/1 a 40/1
- (B) calentar la disolución obtenida de este modo para provocar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla A con una viscosidad que varía de 0,01 a 100 Pa.s;
- 45 (C) añadir a la mezcla A, primero un aglomerante que pertenece al grupo de bohemitas o pseudobohemitas, con una relación en peso con la mezcla A que varía de 0,05 a 0,5, y subsecuentemente un ácido orgánico o mineral en una cantidad que varía de 0,5 a 8,0 g por 100 g de aglomerante;
- (D) calentar mientras se agita la mezcla obtenida en el punto (C) a una temperatura que varía de 40 a 90°C, hasta que se obtiene una pasta homogénea, que se somete a extrusión y granulación;

(E) secar y calcinar el producto extruido en una atmósfera oxidante.

31. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) el sistema catalítico contiene como componente (b) metálico uno o más metales del grupo VIII seleccionados de Pt, Pd, Ni, Co.
- 5 32. El procedimiento según la reivindicación 31, en el que el sistema catalítico contiene solo metales del grupo VIII y dichos metales se seleccionan preferentemente de Pt, Pd y Ni.
33. El procedimiento según la reivindicación 31, en el que el sistema catalítico contiene tanto uno o más metales del grupo VIII como uno o más metales del grupo VIB y dichos metales del grupo VIII se seleccionan de Ni y Co.
- 10 34. El procedimiento según la reivindicación 1, 31 o 33, en el que en la etapa (2) el sistema catalítico contiene como componente metálico (b) tanto uno o más metales del grupo VIII como uno o más metales del grupo VIB y dichos metales del grupo VIB se seleccionan de Mo y W.
35. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el sistema catalítico de la etapa (2), el metal del grupo VIII está en una cantidad que varía de 0,1 a 5% en peso con respecto al peso total del catalizador.
- 15 36. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el sistema catalítico de la etapa (2), el metal del grupo VIB está en una cantidad que varía de 1 a 50% en peso con respecto al peso total del catalizador.
37. El procedimiento según la reivindicación 36, en el que el metal del grupo VIB está en una cantidad que varía de 5 a 35% en peso.
- 20 38. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) el sistema catalítico comprende uno o más metales del grupo VIII y un portador de gel de sílice y alúmina amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g , un diámetro medio de poro dentro del intervalo de 10 a 30 Å.
- 25 39. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) el sistema catalítico comprende uno o más metales del grupo VIII y un portador de un gel de sílice y alúmina calcinado amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro de hasta 0,8 ml/g , un diámetro medio de poro dentro del intervalo de 10 a 40 Å.
- 30 40. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) el sistema catalítico comprende uno o más metales seleccionados de Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, y Re y un portador de sílice alúmina amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica tan alta como 500 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g y un diámetro medio de poro de menos de 40 Å.
- 35 41. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (2) el sistema catalítico que contiene una mezcla de metales que pertenecen a los grupos VIB y VIII y un portador de gel de sílice y alúmina amorfo por rayos X, con una relación en moles de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro medio de poro dentro del intervalo 10-40 Å.
42. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (2) de hidroisomerización se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.
43. El procedimiento según la reivindicación 42, en el que el reactor tiene capas adiabáticas.
44. El procedimiento según la reivindicación 1, 42 o 43, en el que la mezcla que se somete a hidroisomerización se alimenta a un reactor de hidroisomerización en equicorriente o en contracorriente con respecto al hidrógeno.
- 40 45. El procedimiento según la reivindicación 44, en el que dicho procedimiento se efectúa en contracorriente en un reactor con un número de capas mayor o igual a 2, en el que la primera capa cubierta por la mezcla que se somete a hidroisomerización consiste en una carga de material inerte estructurado o pellets o esférulas de material inerte.
- 45 46. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (2) de hidroisomerización se lleva a cabo a una temperatura que varía de 250 a 450°C, y una presión que varía de 25 a 70 bar.
47. El procedimiento según la reivindicación 46 llevado a cabo a una temperatura que varía de 280 a 380°C.
48. El procedimiento según la reivindicación 46 llevado a cabo a una presión que varía de 30 a 50 bar.
49. El procedimiento según la reivindicación 46 llevado a cabo a una LHSV que varía de 0,5 a 2 horas^{-1} y con una relación de H_2/HC que varía de 200 a 1.000 horas^{-1} .

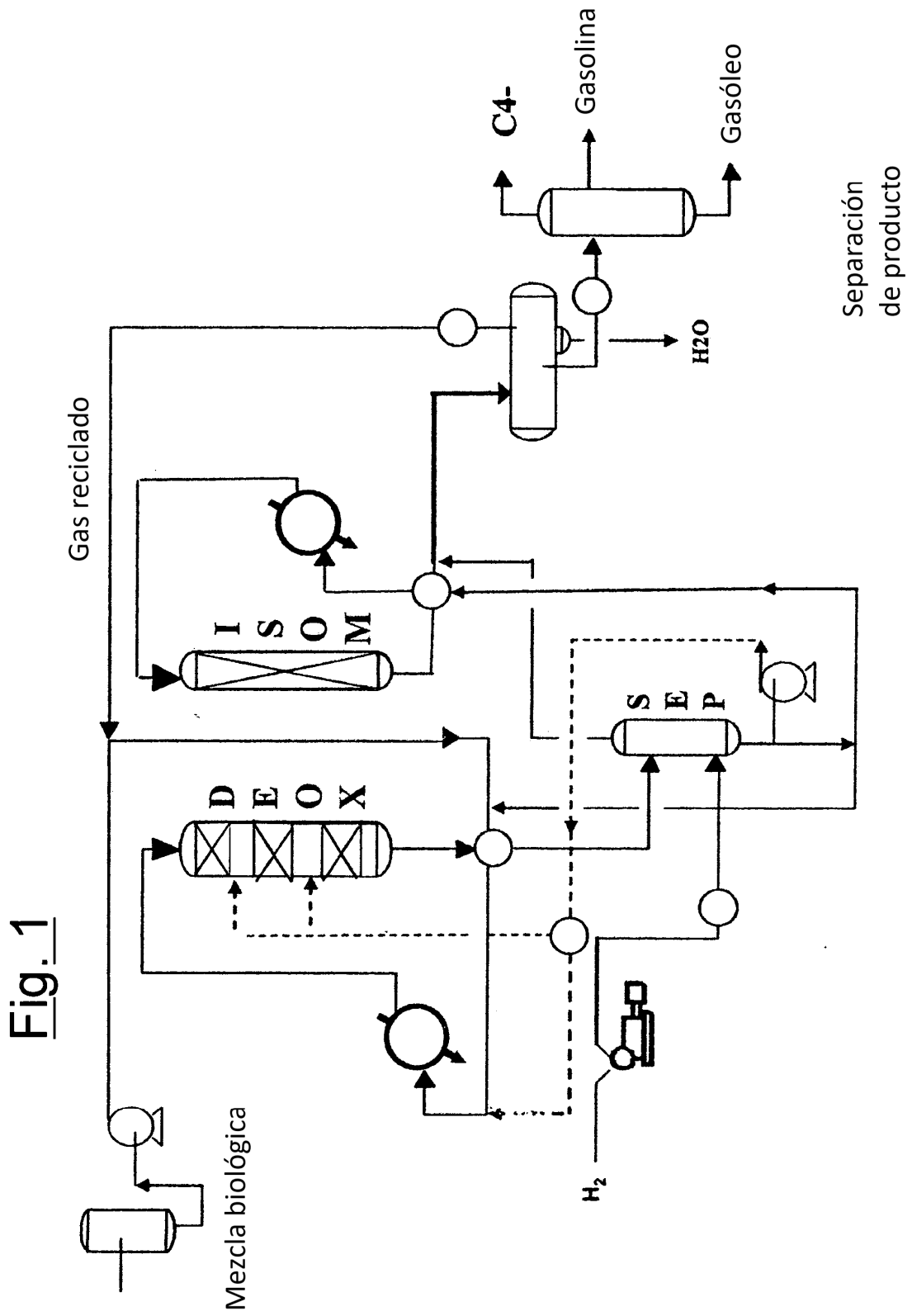


Fig. 2

Aceite de soja hidroxigenado
Distribución de N-parafinas

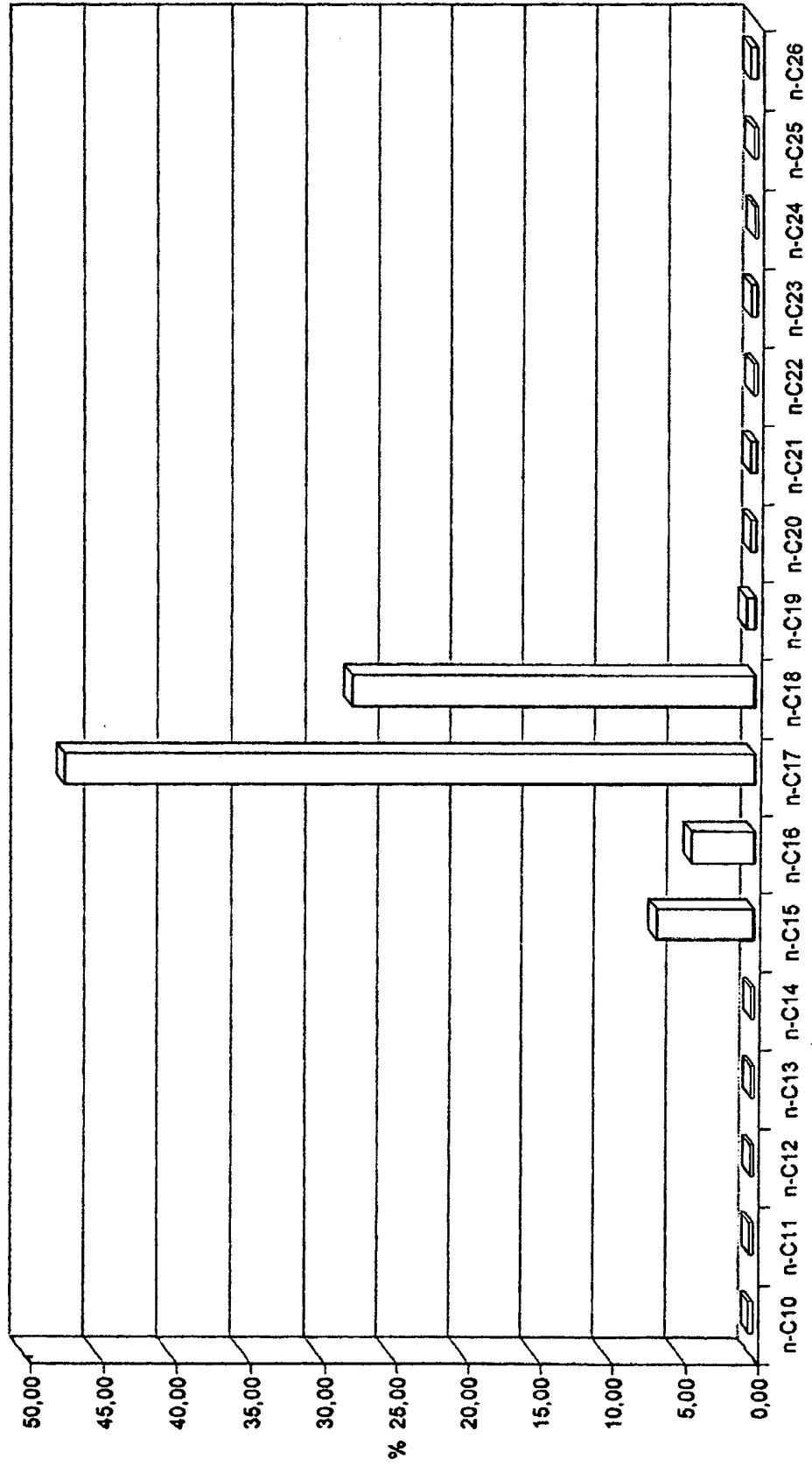


Fig. 3

