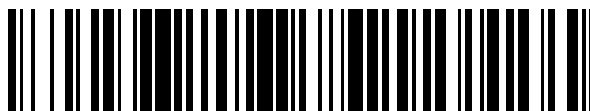


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 116**

51 Int. Cl.:

**C10G 3/00** (2006.01)  
**C10G 45/44** (2006.01)  
**C10G 45/46** (2006.01)  
**C10G 45/58** (2006.01)  
**C10G 45/60** (2006.01)  
**C10G 65/08** (2006.01)  
**C10G 65/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/FI2014/050570**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004329**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14744614 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3019577**

54 Título: **Procedimiento para producir hidrocarburos**

30 Prioridad:

**12.07.2013 FI 20135770**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.07.2018**

73 Titular/es:

**UPM-KYMMENE CORPORATION (100.0%)**  
**Alvar Aallon katu 1**  
**00100 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**NOUSIAINEN, JAAKKO;**  
**LINDBERG, TEEMU;**  
**EILOS, ISTO;**  
**LAUMOLA, HELI y**  
**VILONEN, KATI**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 677 116 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 hidrocarburos.

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la conversión de materia prima que comprende material de origen biológico en hidrocarburos útiles como combustibles líquidos y componentes de combustibles, mediante la que se reduce la cantidad de compuestos aromáticos en dichos hidrocarburos y/o se mantiene a un nivel reducido. La invención se refiere asimismo a someter la materia prima que comprende material de origen biológico a purificación y tratamiento catalítico en condiciones adecuadas para el hidroprocesamiento para producir hidrocarburos útiles como combustibles líquidos y componentes de combustibles.

### 15 **Antecedentes de la invención**

La demanda de hidrocarburos útiles como combustibles y componentes de combustibles provenientes de fuentes renovables aumenta en todo el mundo. Paralelamente, los requisitos con respecto a la composición y a la calidad de combustibles y componentes de combustibles se han vuelto más restrictivos. En particular, la legislación y las normas con respecto al transporte de combustibles en muchos países establecen límites para diversos componentes de dichos combustibles. Por ejemplo, la norma MK1 de Suecia exige que el combustible diésel no contenga en el mercado sueco más del 5% en peso de compuestos aromáticos.

El hidroprocesamiento se utiliza ampliamente para convertir materia prima proveniente de materiales renovables en hidrocarburos. Sin embargo, la composición del producto hidrocarburo obtenido varía y en muchos casos el contenido de compuestos aromáticos supera el límite del 5% en peso.

Cuando se someten a hidroprocesamiento materiales renovables que comprenden cantidades sustanciales de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados, el contenido de dichos compuestos en la materia prima y el equilibrio de reacción aromatización-desaromatización inciden en el contenido de compuestos aromáticos en el producto hidrocarburo final. Así, en el sector se ha considerado necesario utilizar materia prima que tenga un contenido reducido de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados para obtener productos que cumplan los estrictos requisitos con respecto al contenido de compuestos aromáticos.

A pesar de la continua actividad de investigación y desarrollo, existe aún la necesidad de proporcionar procedimientos y procedimientos mejorados para la conversión de materia prima proveniente de materiales renovables en productos hidrocarburos que comprendan cantidades reducidas de compuestos aromáticos de una forma eficaz y económica. El documento US2012/0260565 divulga un procedimiento para producir un hidrocarburo que comprende purificar una alimentación de material biológico mediante destilación o evaporación e hidroprocesamiento de la alimentación purificada en presencia de catalizadores HDO y HDW. El documento US 2009/0250376 divulga un procedimiento de producción de un combustible a partir de materia prima renovable que comprende la hidrodeseoxigenación de aceite de soja refinado-lixiviado-desodorizado sobre un catalizador de hidrodeseoxigenación CAT-DO, el hidrocrqueo del producto procedente de la etapa de hidrodeseoxigenación sobre un catalizador de hidrocrqueo CAT-C1 y la hidroisomerización del producto de la etapa de hidrocrqueo sobre un catalizador de hidroisomerización CAT-Iso.

### 50 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para convertir materia prima que comprende material de origen biológico en hidrocarburos, mediante el que la cantidad de compuestos aromáticos en dichos hidrocarburos se reduce y/o se mantiene a un nivel reducido.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir materia prima que comprende material de origen biológico en hidrocarburos, en el que dicha materia prima se somete a evaporación, seguida de hidroprocesamiento en presencia de por lo menos un catalizador de hidrodeseoxigenación (HDO), por lo menos un catalizador de hidrodesparafinado (HDW) y por lo menos un catalizador de hidrodesaromatización (HDA). Por lo tanto, se llevan a cabo por lo menos una hidrodeseoxigenación, un hidrodesparafinado y una hidrodesaromatización. La hidrodesaromatización se lleva a cabo subsiguientemente a la hidrodeseoxigenación y el hidrodesparafinado.

Pueden obtenerse mediante el procedimiento de la invención combustibles líquidos y componentes de combustibles que comprenden menos del 5%, incluso menos del 1% en peso de compuestos aromáticos. Además, pueden obtenerse mediante el procedimiento de la invención combustibles líquidos y componentes de combustibles que tienen un índice de cetano mejorado.

Así, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para convertir de forma eficaz

y económica materia prima que comprende material de origen biológico en hidrocarburos, mediante el que la cantidad de compuestos aromáticos en dichos hidrocarburos se reduce y/o se mantiene a un nivel reducido.

5 Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para convertir de forma eficaz y económica materia prima que comprende material de origen biológico en hidrocarburos que tengan un índice de cetano mejorado, adecuados para su utilización como combustibles líquidos y componentes de combustibles.

10 Otro objeto más de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para mitigar las desventajas de procedimientos conocidos en la técnica.

15 Los objetos de la invención se obtienen con el procedimiento de la invención. En las reivindicaciones se establecen características distintivas del procedimiento de la invención.

### Definiciones

15 El término "hidroprocesamiento" se refiere en la presente memoria al procesamiento catalítico de material orgánico por cualquier medio de hidrógeno molecular.

20 El término "hidrotratamiento" se refiere a un procedimiento catalítico, que normalmente elimina oxígeno de compuestos de oxígeno orgánico tales como agua (hidrodesoxigenación, HDO), azufre de compuestos de azufre orgánico tales como sulfuro de hidrógeno (hidrodesulfurización, HDS), nitrógeno de compuestos de nitrógeno orgánico tales como amoníaco (hidrodesnitrogenación, HDN) y halógenos, por ejemplo cloro de compuestos de cloro orgánico tales como ácido clorhídrico (hidrodescloración, HDCI), normalmente bajo el efecto de catalizadores.

25 El término "desoxigenación" se refiere a la eliminación de oxígeno de moléculas orgánicas, tales como derivados de ácido carboxílico, alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres.

30 El término "hidrocraqueo" se refiere en la presente memoria a la descomposición catalítica de materiales hidrocarburos orgánicos utilizando hidrógeno molecular a presiones elevadas.

35 El término "hidrodesparafinado" (HDW) se refiere en la presente memoria a un tratamiento catalítico de materiales hidrocarburos orgánicos utilizando hidrógeno molecular a presiones elevadas para modificar la estructura de hidrocarburos de alto peso molecular mediante hidroisomerización, hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización y/o hidrocraqueo.

40 El término "hidrodesaromatización" (HDA) se refiere en la presente memoria a un tratamiento catalítico de materiales hidrocarburos orgánicos utilizando hidrógeno molecular a presiones elevadas para convertir compuestos aromáticos en compuestos no aromáticos.

45 El término "hidrogenación" significa en la presente memoria la saturación de enlaces dobles carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo el efecto de un catalizador.

50 La expresión "componentes neutros" o "fracción neutra" o "materiales neutros", a menudo también denominados "insaponificables", se refiere a todos los componentes orgánicos neutros de fracciones pesadas o residuos obtenidos en el tratamiento o el procesamiento de material de origen biológico. Ejemplos de dichos materiales son brea de aceite de pulpa de madera y materiales de aceite de pulpa de madera. Los ejemplos de componentes neutros contenidos, por ejemplo, en brea de aceite de pulpa de madera incluyen esteroides, estanoles, ésteres de esteroles y estanol, ácidos poliméricos, sustancias neutras poliméricas, dímeros, trímeros, derivados de lignina, ácidos resínicos y ácidos grasos y ésteres de los mismos.

55 Los combustibles para medios de transporte se refieren a fracciones o cortes o mezclas de hidrocarburos que tienen curvas de destilación normalizadas para combustibles, tales como para combustible diésel (destilado medio de 160 a 380°C, norma EN 590), gasolina (ambiente-210°C, norma EN 228), combustible de aviación (160 a 300°C, norma ASTM D-1655, combustible para aviones), queroseno, nafta, etc.

### Breve descripción de las figuras

60 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que representa una forma de realización del procedimiento en el que una materia prima se somete a evaporación, seguida de pretratamiento con lecho de guarda/lechos de guarda y tratamiento HDO/HDW/HDA en un sistema de reactor de hidroprocesamiento, separándose hidrógeno para reciclarlo y obteniéndose un producto líquido, que se somete a fraccionamiento.

65 La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que representa otra forma de realización del procedimiento de la invención en el que una materia prima se somete a evaporación, seguida de pretratamiento con lecho de guarda/lechos de guarda y tratamiento HDO/HDW en un primer sistema de reactor de hidroprocesamiento,

separándose hidrógeno para reciclarlo y un producto líquido, que se somete a fraccionamiento para obtener una fracción de diésel, y dicha fracción de diésel se somete a tratamiento HDA en un segundo sistema de reactor de hidroprocesamiento.

## 5 Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto, sorprendentemente, que una materia prima que comprende material de origen biológico, que incluso contiene grandes cantidades de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados, puede convertirse de una forma eficaz en hidrocarburos que comprenden cantidades reducidas de compuestos aromáticos con un procedimiento en el que dicha materia prima se somete a purificación seguida de hidroprocesamiento en condiciones adecuadas para la hidrodesoxigenación, el hidrodesparafinado y la desaromatización.

Materiales de origen biológico se refiere en la presente memoria a materiales renovables.

Según una forma de realización de la presente invención, el material de origen biológico se selecciona de entre el grupo que consiste en

a) cualquier tipo de grasas, aceites y ceras de origen biológico, derivados u obtenidos de plantas, animales, peces, insectos y microbios, incluidos grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado;

b) ácidos grasos, ácidos grasos libres y ácidos resínicos derivados u obtenidos de plantas, animales, peces, insectos y microbios, por ejemplo de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y de mezclas de los mismos mediante hidrólisis, transesterificación o pirólisis;

c) ésteres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y de mezclas de los mismos mediante transesterificación;

d) sales metálicas de ácidos grasos obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y de mezclas de los mismos mediante saponificación;

e) anhídridos de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y de mezclas de los mismos;

vi) ésteres obtenidos mediante esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal, animal o de pescado con alcoholes;

f) aldehídos y alcoholes grasos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos;

g) grasas y aceites de grado alimentario reciclados; y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante ingeniería genética;

h) ácidos dicarboxílicos y polioles que incluyen dioles, hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos, y compuestos de azufre difuncionales y multifuncionales correspondientes, compuestos de nitrógeno difuncionales y multifuncionales correspondientes;

i) compuestos obtenidos con la acción de microorganismos, incluidas algas;

j) compuestos basados en terpeno obtenidos de plantas, aceites de terpeno, fondos de destilación de la destilación de terpeno y la industria de aromas y/o fragancias;

k) madera pirolizada que incluye madera hidropirolizada, cera de Fischer-Tropsch;

l) aceites de pirólisis procedentes de cualquier procedimiento de pirólisis, y lignina y compuestos derivados de lignina;

m) bioaceites obtenidos a partir de tratamiento supercrítico y

n) mezclas de dichos materiales de origen biológico.

El material de origen biológico se selecciona de forma adecuada de un grupo que consiste en

- 5 a) grasas, aceites y ceras derivadas u obtenidas de plantas; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado;
- b) grasas y aceites de grado alimentario reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante ingeniería genética, y lodos de depuración;
- 10 c) grasa, aceites y ceras derivados u obtenidos con la acción de algas, mohos, levaduras, hongos y/u otros microorganismos capaces de producir dichos compuestos;
- d) aceites de pirólisis, lignina y compuestos derivados de lignina;
- 15 e) resinas, ácidos resínicos, ácidos grasos, esteroides y estanoles obtenidos de plantas, bioaceites, incluidos aceites de pirólisis y
- f) mezclas de dichos materiales de origen biológico.

20 Según una forma de realización de la presente invención, el material de origen biológico se selecciona del grupo que consiste en aceites de pescado tales como aceite de arenque del Báltico, aceite de salmón, aceite de arenque, aceite de atún, aceite de anchoa, aceite de sardina y aceite de caballa; aceites vegetales tales como aceite de nabina, aceite de colza, aceite de canola, aceite de pulpa de madera, aceite de pulpa de madera bruto, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de cáñamo, aceite de semilla de lino, aceite de oliva, aceite de algodón, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de semilla de jatrofa, aceite de semilla de *Pongamia pinnata*, aceite de palmiste, aceite de cufea, aceite de camelina, aceite de curcas, aceite de babasú, aceite de palmiste, aceite de crambe y aceite de coco; grasas animales tales como manteca de cerdo, sebo, manteca de cerdo fundida y sebo fundido; grasas y aceites de grado alimentario de desechos y reciclados; grasas, ceras y aceites producidos mediante ingeniería genética; ceras animales tales como cera de abejas, cera china (cera de insectos), cera goma laca y lanolina (cera de lana); ceras vegetales tales como cera de carnaúba, cera de palma de Ouricouri, aceite de semilla de jojoba, cera de candelilla, cera de esparto, cera de Japón, aceite de salvado de arroz; y terpenos, terpineoles, triglicéridos, aceites de pirólisis, lignina y compuestos derivados de la lignina; y cualquier mezcla de los mismos.

35 En una forma de realización de la invención, el material de origen biológico comprende compuestos derivados de plantas no comestibles, aceites vegetales o componentes de los mismos o derivados de los mismos, aceites de pirólisis, lignina, derivados de lignina y combinaciones de los mismos, obtenidos por ejemplo como subproductos de la industria forestal.

40 En una forma de realización de la invención, el material de origen biológico comprende materiales de aceite de pulpa de madera. El material de aceite de pulpa de madera comprende uno o más componentes de aceite de pulpa de madera, derivados de aceite de pulpa de madera y cualquier combinación de los mismos, incluidos aceite de pulpa de madera, aceite de pulpa de madera bruto (CTO), ácidos grasos de aceite de pulpa de madera (TOFA), jabón de aceite de pulpa de madera, etc. aceite de pulpa de madera o CTO se refiere a mezclas procesadas de compuestos de origen natural extraídos de especies leñosas tales como abedul, pino, abeto y álamo y similares.

50 El aceite de pulpa de madera o CTO es un subproducto principal del procedimiento de pulpeo al sulfato Kraft. En el procedimiento de pulpeo Kraft se saponifican colofonia y ácidos grasos, que están presentes, por ejemplo, en madera de coníferas como ácidos libres o sus ésteres, mediante licor de cocción, dando sus sales de sodio correspondientes. Estas sales, o sus jabones, junto con algunos componentes neutros se disuelven o se suspenden en el licor de cocción usado (licor negro). El licor se concentra más tarde y los jabones y los componentes neutros se separan como un desnatado de jabón de aceite de pulpa de madera. La mayor parte de los molinos de Kraft que procesan madera blanda recuperan jabón de aceite de pulpa de madera. Este jabón habitualmente se acidifica para producir aceite de pulpa de madera bruto. La manipulación y la cocción de la madera causa la descomposición de las estructuras de los triglicéridos y, por lo tanto, el aceite de pulpa de madera o el CTO no contiene cantidades significativas de triglicéridos. La composición de aceite de pulpa de madera o CTO varía en función de la especie de madera específica.

60 Aceite de pulpa de madera o CTO se refiere a una mezcla de ácidos grasos, ácidos resínicos, componentes neutros y componentes de trementina provenientes de madera, tal como madera de conífera. Los componentes de trementina de aceite de pulpa de madera están compuestos sustancialmente por terpenos  $C_{10}H_{16}$ . El aceite de pulpa de madera está constituido principalmente por compuestos orgánicos que contienen oxígeno saturados o insaturados tales como colofonias, insaponificables, esteroides, ácidos resínicos (principalmente ácido abiótico y sus isómeros), ácidos grasos (principalmente ácido linoleico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido linoléico), alcoholes grasos, esteroides, otros derivados de alquilhidrocarburos, así como impurezas inorgánicas

(compuestos de metales alcalinos, compuestos de azufre, silicio, fósforo, calcio y hierro). aceite de pulpa de madera también comprende el aceite de jabón.

5 Los materiales de aceite de pulpa de madera contienen cantidades significativas de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados. El CTO contienen normalmente aproximadamente el 25% en peso o más de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados.

10 Los aceites de pirólisis contienen normalmente aproximadamente el 25-40% en peso de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contiene enlaces insaturados, en función de los materiales brutos, las condiciones del procedimiento y las etapas que se llevan a cabo después del procedimiento de pirólisis.

15 La lignina y los derivados de lignina son heteropolímeros que comprenden diferentes unidades fenólicas, y poseen normalmente un contenido elevado de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados, en función del tratamiento de despolimerización y otros tratamientos químicos. Las ligninas solubilizadas tienen normalmente un contenido de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados claramente superior al 50% en peso.

20 Los materiales biológicos y bioaceites sometidos a procesamiento de tratamiento supercrítico, etc., pueden tener contenidos de compuestos aromáticos incluso superiores. No obstante, es evidente que la composición de dichos materiales puede variar en función de las condiciones del procedimiento y de los materiales de partida.

25 Las grasas animales, grasas obtenidas con la acción de algas y los aceites de pescado contienen normalmente triglicéridos, menos del 3% en peso de insaponificables y aproximadamente el 1-2% en peso de compuestos aromáticos.

Los aceites vegetales están compuestos normalmente por triglicéridos y/o ácidos grasos y contienen aproximadamente el 1-2% en peso de compuestos aromáticos y menos del 3% en peso de compuestos que comprenden una parte aromática en su estructura.

30 Las ceras F-T no contienen normalmente compuestos aromáticos ni estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados.

35 Según una forma de realización de la invención, la materia prima también puede comprender mezclas o coalimentaciones de origen biológico e hidrocarburos derivados de combustibles fósiles. Los componentes de coalimentaciones en combinación con los materiales enumerados anteriormente de origen biológico incluyen cualesquiera hidrocarburos derivados de combustibles fósiles o cortes de los mismos, aceite de motor y lubricantes industriales usados, ceras de parafina usadas, líquidos derivados de la gasificación de carbón, biomasa o gas natural tras una etapa de licuación aguas abajo tal como tecnología de Fischer-Tropsch; líquidos derivados de la despolimerización, térmica o química, de residuos plásticos tales como polipropileno, polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad, y otros aceites sintéticos generados como subproductos en procedimientos petroquímicos y químicos. También pueden utilizarse mezclas de las materias primas anteriores como componentes de coalimentaciones. Una ventaja de utilizar un componente de coalimentación es la transformación de lo que se ha considerado que es un producto de desecho basado en un combustible fósil o procedente de otro procedimiento en un componente de coalimentación valioso para el procedimiento actual.

45 En el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse particularmente materiales de origen biológico con un alto contenido de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados, opcionalmente con coalimentaciones. Pueden obtenerse productos hidrocarburos con un bajo contenido de compuestos aromáticos e índices de cetano mejorados. El índice de cetano (número de cetano) del producto hidrocarburo o una fracción del mismo puede ser de forma adecuada de 60 o superior.

50 El procedimiento para convertir materias primas que contienen materiales de origen biológico en hidrocarburos comprende las etapas en las que

- 55 - se somete materia prima que comprende por lo menos un material de origen biológico a tratamiento de evaporación para obtener materia prima purificada,
- 60 - la materia prima purificada se somete a hidroprocesamiento en presencia de por lo menos un catalizador de hidroxigenación (HDO), por lo menos un catalizador de hidroxiparafinado (HDW) y por lo menos un catalizador de hidroxiaromatización (HDA) para obtener un producto de hidroprocesamiento.

La hidroxiaromatización se lleva a cabo subsiguientemente a la hidroxigenación y el hidroxiparafinado.

#### Purificación

65 La materia prima que comprende material de origen biológico se somete a por lo menos un tratamiento de

purificación antes del hidropcesamiento. En el tratamiento de purificación, la materia prima se alimenta a una unidad de purificación, en la que se lleva a cabo el tratamiento de purificación. En la unidad de purificación se lleva a cabo por lo menos una etapa de evaporación. La unidad de purificación comprende el equipo necesario para llevar a cabo la etapa o las etapas de purificación. La unidad de purificación puede comprender una o más piezas del mismo o de diferente equipo de purificación y cuando se utilizan más de una pieza de equipo, estas están dispuestas de forma adecuada en serie.

Según una forma de realización, el tratamiento de purificación se lleva a cabo como un tratamiento evaporativo. El tratamiento evaporativo se lleva a cabo en una unidad de purificación que comprende por lo menos un evaporador, de forma adecuada tres o cuatro evaporadores. En el tratamiento evaporativo la materia prima se alimenta a una unidad de purificación que comprende por lo menos un evaporador, en el que la materia prima se evapora para proporcionar materia prima purificada.

La unidad de purificación puede comprender un evaporador, de forma adecuada por lo menos dos, de forma particularmente adecuada tres o cuatro o más evaporadores, en los que la materia prima que comprende material de origen biológico se somete a tratamiento evaporativo para obtener la materia prima purificada.

Si se desea, la materia prima purificada, obtenida de forma adecuada como material precalentado procedente de un evaporador, puede someterse a destilación por arrastre de vapor en una unidad de destilación por arrastre para eliminar adicionalmente compuestos volátiles. En una forma de realización puede utilizarse una serie de dos o más evaporadores, a temperaturas elevadas y presiones reducidas. La evaporación realizada en más de una etapa, de forma adecuada en más de un evaporador, tiene lugar de una manera más controlada. La evaporación de varias etapas también posibilita realizar la evaporación de forma que la cantidad de residuo eliminado mediante la purificación sea muy pequeño.

Por evaporación se entiende, en la presente memoria, cualquier procedimiento de separación para separar dos o más componentes entre sí, tal como gases de líquido, procedimiento de separación que se basa en la utilización de las diferencias en la presión de vapor de los componentes. Los ejemplos de dichos procedimientos de separación son evaporación, evaporación instantánea y destilación.

La unidad de evaporación puede comprender uno o más sistemas de evaporación instantánea, calentadores y/o evaporadores.

Dicho sistema de evaporación instantánea comprende un intercambiador de calor, normalmente calentado hasta temperaturas de aproximadamente 200°C, y un recipiente de expansión que opera normalmente a un vacío moderado de aproximadamente 200-900 mbar (abs), en el que los componentes que son volátiles en las condiciones presentes se liberan y pueden separarse.

Los ejemplos de procedimientos de evaporación particularmente adecuados son los que utilizan tecnología de evaporación por película fina. Los evaporadores pueden seleccionarse así de entre evaporadores de película fina, evaporadores de película descendente, evaporadores de corto recorrido, destiladores moleculares de placa y cualesquiera otros evaporadores que utilizan tecnología de evaporación por película fina. La unidad de purificación puede comprender uno, dos, tres, cuatro o más evaporadores, que pueden ser del mismo tipo o de diferente tipo, y se seleccionan independientemente a partir de los procedimientos de separación adecuados presentados anteriormente. El primer evaporador también puede ser un sistema de evaporación instantánea o un sistema calentador que se describe más adelante en conexión con la combinación calentador-evaporador. El tratamiento evaporativo se lleva a cabo de forma adecuada en una unidad de evaporación que comprende evaporadores dispuestos en serie.

Pueden eliminarse en el tratamiento evaporativo agua, metales y sólidos, compuestos que comprenden por ejemplo metales, Na, Fe, P, Si, sulfatos, tales como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Según una forma de realización de la invención, la evaporación se realiza utilizando una combinación de sistema calentador y evaporador. En esta forma de realización, la materia prima se calienta en primer lugar al vacío en un sistema calentador para proporcionar una fase gaseosa y una fase líquida. Una temperatura adecuada es 150-230°C, a una presión de 40-80 mbar (abs). La fase gaseosa que contiene compuestos volátiles y componentes ligeros y agua se separa. La fase líquida se dirige a un evaporador para una purificación adicional, de forma adecuada a un evaporador descrito como el segundo evaporador en la forma de realización de dos evaporadores siguiente. El sistema calentador puede ser cualquier equipo de calentamiento adecuado para el calentamiento y la separación de componentes volátiles y ligeros.

Según otra forma de realización, la evaporación se realiza utilizando dos evaporadores en los que la unidad de purificación comprende un primer y un segundo evaporador. En esta forma de realización, el primer evaporador es, de forma adecuada, un evaporador de película fina. De forma adecuada, el primer evaporador opera a una temperatura de 150-200°C, y una presión de 10-20 mbar (abs). La fase gaseosa que contiene componentes volátiles y ligeros y agua se separa. La fracción líquida procedente del primer evaporador se conduce al segundo

evaporador.

Puede utilizarse como segundo evaporador un evaporador de película fina o un destilador molecular de placa. El segundo evaporador opera normalmente a una temperatura de 300-390°C y una presión de 0,01-15 mbar (abs). El destilado, es decir, materia prima purificada, se alimenta a la etapa del procedimiento subsiguiente.

Según otra forma de realización más, la evaporación se realiza utilizando tres evaporadores, es decir, la unidad de purificación comprende un primer evaporador, un segundo evaporador y un tercer evaporador. El agua y los componentes ligeros se evaporan de la materia prima en el primer evaporador a fin de hacer que las etapas de evaporación siguientes sean más eficaces. En el segundo y el tercer evaporadores la fracción residual que contiene brea/componentes pesados se minimiza evaporando el producto líquido procedente del primer evaporador. La ventaja de utilizar una evaporación de tres etapas es que el segundo evaporador puede ser un evaporador pequeño y barato que elimina componentes ligeros del material. El tercer evaporador siguiente también puede ser más pequeño y más barato que el segundo evaporador de la evaporación en dos etapas. En esta evaporación de tres etapas la fracción pesada procedente del segundo evaporador se dirige al tercer evaporador, del que el residuo de evaporación pesado, que contiene principalmente componentes poliméricos pesados y brea, puede utilizarse como material de partida en otros procedimientos y el efluente, que contiene normalmente principalmente ácidos grasos, se obtiene como la materia prima purificada, que se dirige a la etapa del procedimiento subsiguiente. En la forma de realización de la invención en la que la evaporación se realiza en tres etapas, la materia prima que comprende por lo menos un material de origen biológico se alimenta a una unidad de purificación que comprende un primer evaporador, un segundo evaporador y un tercer evaporador. En la primera etapa, se eliminan agua y componentes ligeros a una temperatura de 50-250°C y una presión de 5-100 mbar (abs), de forma adecuada a una temperatura de 120-200°C y una presión de 10-55 mbar (abs). El primer evaporador es de forma adecuada un evaporador de película fina o un evaporador de película descendente. En la segunda etapa, se evapora el producto líquido procedente del primer evaporador a una temperatura de 180-350°C y una presión de 0,1-40 mbar (abs), de forma adecuada a una temperatura de 200-270°C y una presión de 0,1-20 mbar (abs). El segundo evaporador es, de forma adecuada, un destilador molecular de placa o un evaporador de película fina. De forma particularmente adecuada el segundo evaporador es un evaporador de película fina. El producto líquido (efluente) procedente del segundo evaporador se recupera y la fracción residual procedente del segundo evaporador se dirige a un tercer evaporador. En el tercer evaporador, la fracción residual procedente del segundo evaporador se evapora a una temperatura de 200-450°C y una presión de 0-50 mbar (abs), de forma adecuada a una temperatura de 300-390°C y una presión de 0,01-10 mbar (abs). El tercer evaporador es de forma adecuada un evaporador de corto recorrido o un evaporador de película fina. El efluente recuperado del tercer evaporador se combina con el efluente del segundo evaporador para formar la materia prima purificada. La materia prima purificada puede dirigirse a la etapa del procedimiento subsiguiente.

Según otra forma de realización más de la invención, la evaporación se realiza en cuatro etapas alimentando la materia prima que comprende por lo menos un material de origen biológico a una unidad de purificación que comprende un primer evaporador, un segundo evaporador, un tercer evaporador y un cuarto evaporador. En la evaporación de cuatro etapas la materia prima se evapora en el primer evaporador para producir una primera fracción que comprende agua y componentes ligeros, y una segunda fracción que comprende componentes y residuos más pesados. La segunda fracción se evapora en el segundo evaporador para producir una tercera fracción que comprende agua y compuestos ligeros de bajo punto de ebullición y una cuarta fracción que comprende componentes y residuos más pesados. La cuarta fracción se evapora en el tercer evaporador para producir una quinta fracción que comprende componentes líquidos, normalmente principalmente ácidos grasos y una sexta fracción que comprende componentes y residuos más pesados. La sexta fracción se evapora en el cuarto evaporador para producir una séptima fracción que comprende componentes líquidos, normalmente principalmente ácidos grasos y una octava fracción que comprende residuo de evaporación pesado. La quinta y la séptima fracciones se combinan y se recuperan como la materia prima purificada, que puede dirigirse a la etapa del procedimiento subsiguiente.

En la evaporación de cuatro etapas el primer evaporador puede ser un evaporador de película descendente (evaporador de tubo de película descendente) o un destilador molecular de placa o un evaporador de película fina, de forma adecuada se utiliza un evaporador de película descendente o un destilador molecular de placa, de forma particularmente adecuada se utiliza un evaporador de película descendente. La materia prima se evapora en el primer evaporador a una temperatura de 80 a 150°C, de forma adecuada de 90 a 120°C. La evaporación se lleva a cabo a una presión de 40 a 80 mbar (abs), de forma adecuada de 45 a 65 mbar (abs). Se separa una primera fracción que comprende agua y algunos componente ligeros y la segunda fracción que comprende los componentes y residuos pesados, tales como ácidos grasos, ácidos resínicos, sustancias neutras, etc., se dirige al segundo evaporador. El evaporador de película fina elimina eficazmente una cantidad significativa del agua presente en la materia prima, normalmente más del 50% en peso.

El segundo evaporador es un evaporador de película fina o un evaporador de corto recorrido o un destilador molecular de placa, utilizándose de forma adecuada un evaporador de película fina. El segundo evaporador opera a una temperatura de 180 a 250°C, de forma adecuada de 190 a 220°C. Se utiliza una presión de 40 a 80



5 mbar (abs), de forma adecuada de 45 a 65 mbar (abs). Se elimina una tercera fracción que contiene agua y componentes hidrocarburos ligeros de bajo punto de ebullición, teniendo dicha fracción normalmente un punto de ebullición de 100-210°C, de forma adecuada de 100-170°C a una presión normal, y la cuarta fracción líquida se dirige al tercer evaporador. Cuando se utiliza CTO como material de origen biológico, se elimina sulfato de trementina bruto (CST) en la tercera fracción con agua. De forma particularmente adecuada, el primer y el segundo evaporadores se operan a la misma presión. De forma adecuada se utiliza el mismo recipiente a presión o la misma línea de presión.

10 La fracción líquida procedente del segundo evaporador se conduce al tercer evaporador. Puede utilizarse un evaporador de película fina o un destilador molecular de placa o un evaporador de corto recorrido, siendo de forma adecuada el tercer evaporador un evaporador de corto recorrido. El tercer evaporador opera normalmente a una temperatura de 200 a 350°C, de forma adecuada de 250 a 300°C. Se utiliza en el tercer evaporador una presión de 0,01 a 50 mbar (abs), de forma adecuada de 0,5 a 10 mbar (abs), de forma más adecuada de 1 a 5 mbar (abs) y particularmente de 2 a 3 mbar (abs). Se separa una quinta fracción (destilado) (que comprende normalmente principalmente el 50% en peso o más de ácidos grasos cuando se utiliza CTO como materia prima) y se alimenta de forma adecuada a un tanque de alimentación de reactor y la sexta fracción (fase líquida) se conduce al cuarto evaporador.

20 El cuarto evaporador puede ser un evaporador de corto recorrido o un destilador molecular de placa, utilizándose de forma adecuada un evaporador de corto recorrido. Las condiciones de operación típicas incluyen una temperatura de 250 a 400°C, de forma adecuada de 290 a 360°C. Se utiliza una presión de 0,01 a 10 mbar (abs), de forma adecuada de 0,01 a 5 mbar (abs), de forma más adecuada de 0,1 a 2 mbar (abs). Del cuarto evaporador se obtiene la séptima fracción (destilado) y se combina con la fracción de destilado obtenida del tercer evaporador para proporcionar materia prima purificada, que se puede dirigir a la etapa del procedimiento subsiguiente. La octava fracción comprende el residuo de evaporación pesado, que es una fracción muy viscosa, que equivale normalmente a aproximadamente el 5% de la alimentación original.

30 Una ventaja del tratamiento de purificación llevado a cabo con una evaporación de tres o cuatro o más etapas es que la ebullición tiene lugar de una forma más controlada debido a que los componentes ligeros de bajo punto de ebullición, es decir, componentes que tienen un punto de ebullición de 150-210°C, de forma adecuada de 150-170°C, a presión normal, no causan demasiado "arrastré por destilación", es decir, la migración de los compuestos que tienen un intervalo de punto de ebullición en el extremo superior de los intervalos de punto de ebullición anteriores, así como impurezas, al vapor en la etapa de evaporación subsiguiente. Los componentes ligeros separados en el tratamiento de purificación pueden dirigirse, si se desea, a la etapa de hidropcesamiento.

#### Pretratamiento

40 Entre el tratamiento de purificación y el hidropcesamiento puede realizarse un pretratamiento opcional adicional, que puede llevarse a cabo utilizando tecnología de extracción supercrítica o con uno o más lechos de guarda. La materia prima purificada se somete a pretratamiento para proporcionar una materia prima pretratada. De forma adecuada, el pretratamiento se lleva a cabo como tratamiento en lecho de guarda.

45 El tratamiento en lecho de guarda puede realizarse mediante uno o varios lechos de pretratamiento separados antes del hidropcesamiento, o mediante uno o varios lechos o una sección de pretratamiento dispuestos en conexión con el reactor o sistema de reactor de hidropcesamiento. Los lechos de guarda eliminan eficazmente impurezas, en particular compuestos que comprenden metales y fósforo de la materia prima. El propósito del tratamiento en lecho de guarda es actuar contra sustancias perjudiciales en la alimentación y proteger los catalizadores de hidropcesamiento de su envenenamiento y su ensuciamiento. El tratamiento en lecho de guarda también prolonga el tiempo activo de operación de los catalizadores de hidropcesamiento. Además, normalmente tiene lugar algún tipo de hidrogenación en los lechos de guarda: El procedimiento de la presente invención comprende opcionalmente someter la materia prima purificada a tratamiento en uno o más lechos de guarda. Los, uno o más, lechos de guarda pueden disponerse en una o varias unidades de lechos de guarda separadas y/o en el reactor o sistema de reactor de hidropcesamiento. Están presentes preferentemente dos o más lechos de guarda en serie en el sistema de reactor de hidropcesamiento. El o los lechos de guarda pueden combinarse en el mismo recipiente a presión como lechos de catalizador de hidropcesamiento o pueden proporcionarse en uno o varios recipientes a presión separados.

60 Hay básicamente dos tipos de lechos de guarda, a saber, lechos de guarda activos e inactivos. Los lechos de guarda activos toman parte en la purificación de la alimentación y en el cambio de la composición química de la alimentación y pueden disponerse en una o varias unidades de lechos de guarda separadas o dentro del reactor de hidropcesamiento mismo. El lecho de guarda comprende normalmente material seleccionado de entre óxido de aluminio gamma activado solo o un catalizador de purificación comercialmente disponible.

65 El lecho de guarda o los lechos de guarda o las unidades de lechos de guarda pueden retener tanto impurezas sólidas como solvatadas del material de alimentación, tales como agentes antiespumantes basados en silicio que

se originan del procesamiento de aceite de pulpa de madera y componentes químicos perjudiciales. El o los lechos de guarda y/o las unidades de lechos de guarda se pueden calentar, no calentar, presurizar o no presurizar, alimentar con gas hidrógeno o sin gas hidrógeno. De forma adecuada, el o los lechos de guarda y/o las unidades de lechos de guarda se calientan y no se presurizan.

5 El material del lecho de guarda también puede comprender materiales catalíticos que son capaces de catalizar reacciones de hidroprocesamiento. El material catalítico puede comprender el mismo material o los mismos materiales que se utilizan en el reactor o los reactores de hidroprocesamiento. La actividad catalítica de los catalizadores de lechos de guarda es normalmente inferior a la del catalizador de hidroprocesamiento. Un catalizador o una combinación de catalizadores en uno o varios lechos de guarda puede proteger los catalizadores de fase principales mediante la eliminación de metales, azufre, fósforo, etc., de la alimentación. La actividad de los lechos de guarda puede ajustarse según la composición de cada una de las materias primas.

15 Los lechos de guarda y/o los lechos de catalizador de hidroprocesamiento pueden comprender una capa inerte en los extremos de entrada de los reactores y también entre los lechos de catalizador. Los ejemplos de medios inertes incluyen esferas de vidrio y sílice.

20 Los lechos de guarda inactivos toman parte solamente en la purificación de la alimentación. Estos lechos de guarda comprenden materiales pasivos o inertes adecuados. Los lechos de guarda separados pueden multiplicarse, lo que significa que hay presencia de uno o varios lechos de guarda en un modo de espera en paralelo o en serie con el o los lechos de guarda en uso.

#### Hidroprocesamiento

25 El procedimiento de la presente invención comprende el hidroprocesamiento de la materia prima purificada y opcionalmente pretratada en presencia de por lo menos un catalizador de hidroxigenación (HDO), por lo menos un catalizador de hidrosparafinado (HDW) y por lo menos un catalizador de hidrosaromatización (HDA), para obtener un producto de hidroprocesamiento, en el que la hidrosaromatización se lleva a cabo subsiguientemente a la hidroxigenación y el hidrosparafinado. El producto de hidroprocesamiento comprende hidrocarburos adecuados como combustible líquido o componentes de combustibles y puede fraccionarse en cortes deseados.

Dicho hidroprocesamiento comprende

- 35 - alimentar la materia prima purificada en un sistema de reactor en el que dicha materia prima purificada se pone en contacto con por lo menos un catalizador de hidroxigenación (HDO), por lo menos un catalizador de hidrosparafinado (HDW) y por lo menos un catalizador de hidrosaromatización (HDA),
- 40 - tratar la materia prima purificada catalíticamente con hidrógeno en el sistema de reactor para causar la hidroxigenación, hidrogenación, hidroisomerización, hidrocraqueo e hidrosaromatización de componentes contenidos en la materia prima purificada para proporcionar un producto de hidroprocesamiento, en el que la hidrosaromatización se lleva a cabo subsiguientemente a la hidroxigenación y el hidrosparafinado.

45 La fase de reacción de hidroprocesamiento se refiere a la fase de reacción principal del procedimiento. Dicha fase de reacción principal comprende por lo menos una fase de reacción catalíticamente activa. El sistema de reactor de hidroprocesamiento puede comprender uno o más reactores, en un recipiente a presión o en más de un recipiente a presión.

50 En el procedimiento de la invención tiene lugar sobre los catalizadores una diversidad de reacciones promovidas por hidrógeno (hidroprocesamiento). Estas reacciones son necesarias para convertir la alimentación biológica en combustible o componentes de combustibles aceptables.

Según la presente invención el hidroprocesamiento se lleva a cabo en dos etapas.

55 La fase de reacción principal puede comprender por lo menos dos lechos de catalizador de los que el primer lecho de catalizador comprende una combinación de catalizadores HDO y HDW activos y el segundo lecho de catalizador puede comprender un catalizador o catalizadores HDA.

60 Según una forma de realización, la fase de reacción principal comprende tres o más lechos de catalizador, de los que el o los primeros lechos de catalizador comprenden una combinación de catalizadores HDO y HDW activos, el segundo o los segundos lechos de catalizador comprenden un catalizador o catalizadores HDW y el tercer o los terceros lechos de catalizador comprenden un catalizador o catalizadores HDA. Según otra forma de realización, los catalizadores HDO, HDW y HDA se ubican cada uno en lechos de catalizador separados. Según otra forma de realización más, el lecho de catalizador HDA también puede contener un catalizador HDW.

Los lechos de catalizador operan normalmente en serie. También es posible tener lechos de catalizador operando en paralelo.

5 En una forma de realización de la invención, la proporción de catalizador HDW aumenta desde el primer lecho de catalizador hasta el último lecho de catalizador que contiene el catalizador HDW, en dirección hacia el extremo de salida del sistema de reactores.

10 Según una forma de realización, la proporción del catalizador HDW aumenta en los lechos de catalizador que contienen catalizador HDO y los lechos de catalizador HDA no contienen catalizador HDW.

15 En una forma de realización de la invención, se calienta la materia prima purificada y opcionalmente pretratada y se hace pasar a través de los lechos de catalizador del sistema de reactor en serie como un flujo continuo sin salidas para subproductos u otras corrientes laterales.

20 En otra forma de realización, se calienta la materia prima purificada y opcionalmente pretratada y se hace pasar a través de los lechos de catalizador del sistema de reactor dispuestos en serie como un procedimiento en continuo, estando equipado el sistema con salidas para subproductos y otras corrientes laterales.

25 Los lechos de catalizador pueden proporcionarse en un recipiente a presión. En una forma de realización de la invención, los lechos de catalizador se dividen entre varios recipientes y/o reactores a presión. En una forma de realización de la invención, el catalizador HDA se ubica en uno o varios lechos de catalizador o en un recipiente o reactor separado, en los que las condiciones del procedimiento pueden ajustarse según el catalizador y las propiedades de la alimentación.

30 El tratamiento de la materia prima con hidrógeno, es decir, el hidroprocesamiento, proporciona una mezcla de hidrocarburos gaseosos y líquidos, agua y algunos subproductos en su mayor parte gaseosos, tales como H<sub>2</sub>S, CO y CO<sub>2</sub>.

35 El procedimiento de la invención puede realizarse en un sistema de reactores, que comprende por lo menos una fase de pretratamiento catalíticamente activa y por lo menos una fase de reacción principal catalíticamente activa. Las dos fases pueden combinarse físicamente en una unidad. De forma adecuada, dicha fase de reacción principal comprende un lecho de catalizador en el que se combinan catalizadores de hidrodesoxigenación (HDO) y de hidrodesparafinado (HDW) entre sí, un lecho de catalizador que comprende por lo menos un catalizador de hidrodesparafinado (HDW) y un lecho de catalizador que comprende por lo menos un catalizador de hidrodesaromatización (HDA). En un hidroprocesamiento de dos etapas el catalizador HDA se ubica en el segundo reactor/sistema de reactores de hidroprocesamiento. Los catalizadores HDO y HDW activos pueden combinarse mezclándose entre sí o pueden proporcionarse en capas o compartimentos separados dentro del mismo lecho de catalizador. Los catalizadores mezclados pueden proporcionarse mezclando físicamente diferentes partículas catalíticas. Los componentes catalíticos activos también pueden combinarse durante la producción del catalizador, por ejemplo añadiéndolos sobre el mismo material o los mismos materiales de soporte. Las capas de catalizadores pueden obtenerse superponiéndolas durante el empaquetamiento del lecho.

40 La combinación de los catalizadores no precisa ser uniforme. Así, un lecho de catalizador puede contener más del catalizador o los catalizadores HDO o más del catalizador o los catalizadores HDW en la dirección del flujo. Puede haber diferentes tipos de catalizadores HDO y/o catalizadores HDW en un lecho. De forma similar, puede haber varias capas de los diversos catalizadores en un lecho de catalizador y no es necesario que las capas sean de igual tamaño. Por ejemplo, cuando se utilizan partículas catalíticas que tienen diferentes formas y tamaños, puede ser ventajoso empaquetar los catalizadores en el lecho de un modo graduado para influir en las propiedades de presión y temperatura de operación del reactor.

45 50 En la presente invención, el catalizador HDO se selecciona de un grupo que consiste en NiMo, CoMo y una mezcla de Ni, Mo y Co. Se ha demostrado que es muy eficaz un catalizador de NiMo en el procedimiento de la invención. El soporte para el catalizador HDO puede ser cualquier óxido que se utilice normalmente en la técnica como soporte para catalizadores HDO. El soporte se selecciona normalmente de entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y mezclas de los mismos.

55 60 65 En una forma de realización de la invención, se utilizan de forma adecuada partículas sólidas de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiMo/SiO<sub>2</sub>. En otra forma de realización se utiliza CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CoMo/SiO<sub>2</sub>. En una forma de realización adicional se utiliza NiMoCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiMoCo/SiO<sub>2</sub>. También es posible utilizar una combinación de catalizadores HDO. El o los catalizadores HDO se sulfuran antes de la puesta en marcha. La sulfuración adecuada durante la operación se proporciona habitualmente por medio de compuestos de azufre orgánicos contenidos en el material de alimentación. El catalizador HDW comprende NiW. El catalizador HDW es capaz de por lo menos hidrodesoxigenación, hidrogenación, isomerización, apertura de anillo y craqueo de la materia prima purificada para formar una mezcla de hidrocarburos. En esta forma de realización, el catalizador se selecciona para que hidrogene los enlaces dobles de la materia prima purificada y opcionalmente pretratada alimentada al hidroprocesamiento. El catalizador elimina heteroátomos de las moléculas de la alimentación, especialmente

- 5 oxígeno, por hidrogenación. El catalizador tiene la capacidad de hidrogenar los enlaces olefínicos de los compuestos presentes en la alimentación, mediante la apertura de por lo menos uno de los anillos bicíclicos y el craqueo de las cadenas laterales de cadenas de hidrocarburo. En otras palabras, los hidrocarburos se hidrogenan, se isomerizan y/o se craquean en una única etapa. El craqueo/la isomerización se controlan mediante variables del procedimiento, tales como presión y/o temperatura y mediante las propiedades del catalizador, por ejemplo controlando su acidez. Al mismo tiempo se reducen compuestos de azufre a sulfuro de hidrógeno.
- 10 El catalizador HDW está soportado también sobre un soporte de óxido. Los materiales de soporte pueden ser los mismos o diferentes de los del catalizador HDO. En una forma de realización de la invención el catalizador HDW se selecciona de entre NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/zeolita/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos catalizadores HDW son especialmente muy adecuados para su combinación con el catalizador HDO de la invención dado que también requieren sulfuración para realizar una actividad catalítica apropiada.
- 15 En una forma de realización de la invención, el catalizador comprende NiW, normalmente sobre un soporte seleccionado de entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolita, zeolita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. En otra forma de realización adecuada de la invención, el catalizador comprende NiW en un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 20 En una forma de realización, un lecho de catalizador de la fase de reacción principal del sistema de reactor comprende una combinación de catalizadores HDO y HDW sulfurados, de forma adecuada una mezcla o una combinación de un catalizador de NiW con un catalizador adicional. Dicho catalizador adicional puede seleccionarse de entre NiMo y CoMo, normalmente sobre un soporte seleccionado de entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolita, zeolita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. En una forma de realización preferida, el catalizador adicional es NiMo sobre un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En una forma de realización adecuada de la invención, el catalizador es una combinación o
- 25 una mezcla o una combinación de diferentes capas finas o lechos de catalizadores de NiMo y de NiW.
- 30 En una forma de realización adecuada el catalizador HDO es NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el catalizador HDW es NiW/zeolita/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sirve principalmente para fines de hidrogenación, hidrodeseoxigenación, hidrodeseulfurización e hidrodese nitrificación. El catalizador de NiW/zeolita/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sirve principalmente para fines de hidroisomerización, hidrogenación, hidrodese arommatización e hidro craqueo. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, NiW tiene también la capacidad de algún tipo de hidrodeseoxigenación, hidrodeseulfurización, hidrodese nitrificación del material bruto biológico. La capacidad de abrir estructuras de anillo condensadas también es una propiedad deseada de los catalizadores.
- 35 El catalizador HDA se selecciona de entre catalizadores que contienen metales seleccionados de entre Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Re, Ni, Co, Mo, W, CoMo, NiMo o NiW, en forma elemental, de óxido o de sulfuro, y mezclas y combinaciones de los mismos.
- 40 De forma adecuada, dicho catalizador comprende un soporte seleccionado de entre soportes de óxido, tales como alúmina, titanía, sílice, magnesia, circonia y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y otros soportes, tales como carbono, carbón, zeolitas y combinaciones de los mismos, de forma adecuada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, zeolita Y, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> y combinaciones de los mismos. El catalizador puede promoverse (o promoverse de forma ácida) mediante, por ejemplo, flúor, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico o fluoruro de hidrógeno como ácido de Bronsted, o catalizador de Friedel-Crafts seleccionado del grupo que consiste en fluoruros de boro, fluoruros de
- 45 tántalo y fluoruros de niobio, para aumentar la acidez del soporte, mejorando así la tolerancia al azufre del catalizador.
- 50 Los ejemplos de catalizadores tolerantes al azufre adecuados, además de todos los sulfuros metálicos, son Pd y/o Pt sobre zeolita Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, opcionalmente con Na; Pd y/o Pt sobre circonia/sílice añadidos, opcionalmente con alúmina o alúmina-sílice añadidos; Pd y/o Pt sobre alúmina/alúmina-sílice, opcionalmente con uno o más de titanía, sílice, magnesia, circonia; Pd o Pt o Ir sobre carbono, o carbón, de forma adecuada Pd promovido con perfluoruro de tántalo y fluoruro de hidrógeno; Pd, Pt, Ir, Ru, Rh y/o Re sobre sílice/alúmina, catalizadores de CoMo y de NiMo sulfurados sobre alúmina/alúmina-sílice; y Pd-Pt sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Utilizando soportes modificados de forma adecuada, el catalizador HDA que contiene metales nobles, tales como Pd, Pt, Ir, Ru, Rh y/o Re, puede mantener su actividad incluso en condiciones del procedimiento que contienen azufre.
- 55 Según la invención, el hidroprocesamiento se realiza en por lo menos dos etapas. La materia prima purificada y opcionalmente pretratada se pone en contacto con por lo menos un catalizador de hidrodeseoxigenación y por lo menos un catalizador de hidrodese parafinado en una primera etapa de hidroprocesamiento, y con por lo menos un catalizador de hidrodese arommatización en una segunda etapa de hidroprocesamiento para obtener un producto de hidroprocesamiento, en presencia de hidrógeno, en un sistema de reactor de hidroprocesamiento. En dicha forma de realización se utilizan de forma adecuada por lo menos dos recipientes y/o reactores a presión. En la primera etapa de hidroprocesamiento la materia prima purificada y opcionalmente pretratada se somete a hidroprocesamiento en presencia de los catalizadores HDO y HDW, y el producto obtenido, que puede comprender una fracción gaseosa que comprende H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O y componentes gaseosos ligeros y un efluente, o por lo menos una fracción de dicho producto, se somete en la segunda etapa de hidroprocesamiento
- 60
- 65

a hidroprocesamiento en presencia del catalizador HDA.

De forma adecuada, en la primera etapa de hidroprocesamiento la fase de hidroprocesamiento comprende por lo menos un lecho de catalizador que comprende una combinación de por lo menos un catalizador HDO y por lo menos un catalizador HDW, o dos o más lechos de catalizador que comprenden combinaciones de catalizadores HDO y HDW o lechos de catalizador que comprenden catalizadores HDO y lechos de catalizador que comprenden catalizadores HDW, o combinaciones de cualquiera de dichos lechos de catalizador, y en la segunda etapa de hidroprocesamiento la fase de hidroprocesamiento comprende por lo menos un lecho de catalizador que comprende por lo menos un catalizador HDA, o dos o más lechos de catalizador que comprenden combinaciones de catalizadores de HDA. Como alternativa, en la realización del hidroprocesamiento de dos etapas, el producto tratado con HDO y HDW obtenido de la primera etapa de hidroprocesamiento se somete a fraccionamiento, tal como destilación, y una o más de las fracciones, que bullen de forma adecuada en el intervalo diésel (160-380°C), obtenidas de dicho fraccionamiento se somete a hidroprocesamiento en la segunda etapa de hidroprocesamiento en presencia del catalizador HDA.

En el hidroprocesamiento de dos etapas, que opcionalmente comprende la etapa de fraccionamiento antes de llevar a cabo el hidroprocesamiento en la segunda etapa de hidroprocesamiento en presencia del catalizador o los catalizadores HDA, puede utilizarse un rango más amplio de los catalizadores HDA mencionados anteriormente solos o en combinaciones.

Las etapas de hidroprocesamiento son reacciones muy exotérmicas en las que la temperatura puede aumentar a un nivel que es perjudicial para la estabilidad del catalizador y/o la calidad del producto. En algunos casos puede ser necesario controlar las variaciones de temperatura, particularmente en los lechos de catalizador. La recirculación del residuo pesado obtenido en el fraccionamiento, y por lo menos una porción de la corriente producto de hidrocarburos y gas efluente, proporciona un medio eficaz para restringir la reacción exotérmica, actuando las corrientes líquidas y gaseosas recicladas como medio para reducir la temperatura de los lechos de catalizador de una forma controlada.

Según una forma de realización, el residuo pesado obtenido del fraccionamiento después de la primera etapa de hidroprocesamiento en el hidroprocesamiento de dos etapas se recicla a la alimentación a la primera etapa de hidroprocesamiento.

Adicionalmente, el producto hidrocarburo puede dirigirse para fines de extinción entre uno o más lechos de catalizador.

En una forma de realización de la invención, los gases ligeros y/o las fracciones gaseosas ligeras separadas en una o más ubicaciones del procedimiento se dirigen a una depuradora de amina, que elimina H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de los productos gaseosos. Los gases depurados, que comprenden principalmente hidrógeno y algunas impurezas, pueden reciclarse al procedimiento como hidrógeno de alimentación y gas de extinción.

El producto procedente del sistema de reactor de hidroprocesamiento, o del primer reactor de hidroprocesamiento, se extrae del fondo del último reactor de la fase de reacción principal, desde la salida del último lecho de catalizador principal. En una forma de realización de la invención, el producto se enfría y se dirige a un separador, tal como cualquier separador adecuado o unidad de evaporación instantánea. En el separador se separan agua y gases ligeros que contienen hidrógeno, hidrocarburos ligeros, H<sub>2</sub>S, CO y CO<sub>2</sub> del producto hidrocarburo líquido. También pueden separarse agua y gases por otros medios que son bien conocidos por los expertos en la materia.

Los productos de reacción, es decir, la mezcla de hidrocarburos procedente del separador se alimenta a la unidad de fraccionamiento, tal como una columna de separación en la que se recuperan diferentes fracciones de hidrocarburo de grado combustible. Desde el fondo de la columna de separación los hidrocarburos pesados también pueden reciclarse de nuevo al extremo de entrada del sistema de reactor de hidroprocesamiento y mezclarse en la alimentación al reactor de hidroprocesamiento o al primer reactor de hidroprocesamiento, de forma adecuada antes de los lechos de guarda o reactores de lechos de guarda.

El experto en la materia será capaz de variar las condiciones de destilación y de cambiar los puntos de corte de temperatura tal como se desee para obtener cualquier producto de hidrocarburo adecuado.

En el hidroprocesamiento de dos etapas, una fracción, de forma adecuada la fracción diésel, se dirige al segundo reactor de hidroprocesamiento para el hidroprocesamiento en presencia de un catalizador que comprende un catalizador HDA.

La fracción de destilado media recuperada puede comprender gasoil, es decir, una fracción de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición en el intervalo diésel. Un punto de ebullición típico es de 160°C a 380°C, que cumple las características de la especificación de la norma EN 590 para diésel. El producto diésel puede alimentarse a un tanque de almacenamiento de diésel y los hidrocarburos más ligeros pueden dirigirse a un estabilizador, en el

que puede recuperarse una fracción de nafta. También pueden recuperarse fracciones de hidrocarburo que destilan a temperaturas que varían de la temperatura ambiente (o 40°C) a 210°C y a una temperatura de aproximadamente 370°C. Estas fracciones son útiles como combustible de gasolina de alta calidad y/o combustible nafta, o como mezcla de componentes para estos combustibles.

5 A fin de funcionar y estar activos particularmente los catalizadores HDO y HDW utilizados en la presente invención precisan azufre orgánico. Por lo tanto, cuando la alimentación al hidroprocesamiento no contiene por sí misma azufre o su concentración de azufre es demasiado reducida, se alimenta azufre adicional a la etapa de hidroprocesamiento. El azufre adicional puede alimentarse a la etapa de hidroprocesamiento junto con la  
10 alimentación o puede alimentarse de forma separada a la etapa de hidroprocesamiento. El azufre adicional puede suministrarse al procedimiento en forma gaseosa tal como sulfuro de hidrógeno, o puede ser cualquier material que produzca sulfuro de hidrógeno en el procedimiento, tal como compuestos de azufre orgánicos, tales como disulfuro de dimetilo. La cantidad de azufre adicional depende de la cantidad de azufre contenido en la alimentación. Un experto en la materia será capaz de determinar la cantidad de azufre necesario sin una carga  
15 excesiva. En general, el contenido de azufre en la alimentación se mantiene de forma adecuada al nivel de 200-300 ppm, calculados como azufre.

El catalizador contenido en los reactores de la presente invención puede encontrarse en cualquier forma adecuada. El catalizador utilizado en la presente invención puede estar diluido con carburo de silicio, óxido de aluminio, perlas de vidrio, un catalizador menos activo y/o material inerte. El catalizador utilizado en la presente invención también puede estar sin diluir. El catalizador puede encontrarse en un lecho de catalizador y el lecho puede graduarse ajustando su actividad, forma de partícula y/o tamaño del catalizador utilizado. La dilución y la graduación del catalizador ayudan a controlar el equilibrio exotérmico de la reacción.

20 El hidroprocesamiento puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor, columna, recipiente, contenedor, tubo o tubería que sea adecuado para el hidroprocesamiento. La temperatura en la primera etapa de hidroprocesamiento es de 330-430°C y la temperatura de la segunda etapa de hidroprocesamiento es de 180-350°C.

30 El hidroprocesamiento se lleva a cabo a una presión de 5-200 bar. Cuando el hidroprocesamiento se lleva a cabo como un procedimiento de dos etapas la presión en la primera etapa de hidroprocesamiento es de 50-180 bar, de forma adecuada de 70-120 bar y la presión en la segunda etapa del hidroprocesamiento es de 5-110 bar, de forma adecuada de 10-90 bar.

35 La alimentación se bombea al reactor de hidroprocesamiento a una velocidad deseada. La velocidad de alimentación LHSV (velocidad espacial por hora de líquido) del material de alimentación se encuentra normalmente en el intervalo de 0,01-10 h<sup>-1</sup>, de forma adecuada de 0,1-5 h<sup>-1</sup>.

40 La cantidad de hidrógeno gaseoso necesaria se determina mediante la cantidad de alimentación. La cantidad adecuada de hidrógeno puede determinarla un experto en la materia. Normalmente, la relación H<sub>2</sub>/alimentación se encuentra en el intervalo de aproximadamente 350 a 4000 NI/l, preferentemente de aproximadamente 500 a 3600 NI/l. (NI = litro normal).

45 Según una forma de realización de la presente invención, los compuestos gaseosos separados de los compuestos líquidos son gas hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, gases combustibles ligeros, en su mayor parte más ligeros que hidrocarburos C5.

50 El procedimiento de la presente invención puede realizarse en cualquier aparato típico para la producción de biocombustibles o componentes de biocombustibles que incluya el o los lechos de catalizador específicos de la invención. Un aparato adaptado para llevar a cabo una realización del procedimiento de la invención comprende una fase de pretratamiento catalíticamente activa (lecho de guarda) y una fase de reacción principal. Según una forma de realización, por lo menos una de dichas fases comprende un lecho de catalizador, en el que se combinan catalizadores HDO y HDW entre sí y el catalizador HDA se ubica en un lecho de catalizador aparte. En una forma de realización de la invención, los catalizadores HDO y HDW se mezclan entre sí mezclando de forma  
55 física partículas de catalizador o proporcionando ambos tipos de catalizadores sobre el mismo material de soporte.

60 Una fase de reacción principal para su utilización en el procedimiento de hidrodeseoxigenación, hidrodeseaparafinado e hidrodesearomatización de la invención puede comprender capas inertes y capas trampa para distribuir el flujo y/o impurezas atrapadas junto con el o los lechos de catalizador activos con una combinación de catalizadores HDO y HDW y HDA.

Entre los lechos de catalizador activos pueden proporcionarse entradas para la introducción de gas de extinción de enfriamiento entre los lechos. El gas de extinción también puede introducirse en el o los lechos activos.

65 Incluso aunque el destilado medio del procedimiento no siempre cumpla todas las especificaciones de la norma

EN 590, puede producirse en el procedimiento un producto combustible que cumpla la mayor parte de las especificaciones. Así, el procedimiento produce combustibles o componentes de combustibles parafínicos que son similares al diésel de la norma EN 590 y que tienen un contenido de compuestos aromáticos reducido, incluso inferior al 5% en peso y de forma adecuada inferior al 1% en peso, un índice (número) de cetano elevado, incluso superior a 60, y unas propiedades de flujo en frío aceptables.

Las materias primas de origen biológico y mezclas de las mismas que comprenden cantidades elevadas de compuestos aromáticos y/o estructuras cíclicas que contienen enlaces insaturados pueden convertirse de una forma eficaz en hidrocarburos que comprenden cantidades muy reducidas de compuestos aromáticos con rendimientos elevados. Dado que el craqueo normalmente está limitado en este procedimiento, el contenido de los hidrocarburos C5+ más valiosos en el producto hidrocarburo líquido es elevado y la cantidad de compuestos C1-C5 menos valiosos es reducida.

Además, dado que en la presente invención el catalizador HDA se selecciona de entre catalizadores de desaromatización tolerantes al azufre y catalizadores de isomerización tolerantes al azufre y sus combinaciones, no es necesario eliminar azufre entre lechos de catalizador o reactores HDO/HDW y lechos de catalizador o reactores que comprenden el catalizador HDA.

La figura 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento según una forma de realización de la invención. En esta forma de realización, la materia prima 1 que comprende material de origen biológico se somete a un tratamiento de purificación en una unidad de purificación 20, tal como una unidad de evaporación. El residuo de evaporación pesado 2 y componentes ligeros y gases 3 se separan y la materia prima purificada 4 se dirige al pretratamiento y al hidroprocesamiento en el sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. En esta forma de realización, dicho sistema de reactor comprende por lo menos un lecho de guarda seguido de por lo menos un lecho de catalizador HDO/HDW combinado, seguido de por lo menos un lecho de catalizador HDW, seguido de por lo menos un lecho de catalizador HDA, en condiciones adecuadas para efectuar las reacciones de hidroprocesamiento. Se introduce hidrógeno nuevo 5, combinado con hidrógeno reciclado 15, a la alimentación purificada 4 y opcionalmente como corriente 6 a uno o más lechos de catalizador (no se muestra en la figura) en el sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. Se separan agua 14 y componentes gaseosos y compuestos ligeros 16 del producto de hidroprocesamiento 7 en el separador 40. Los componentes gaseosos se purifican (no se muestra en la figura) para eliminar por lo menos parte de los contaminantes no deseados, tales como H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y/o hidrocarburos ligeros, y se recicla hidrógeno 15 junto con hidrógeno nuevo 5 al sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. Si se desea, también pueden reciclarse componentes ligeros (no se muestra en la figura) al sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. El producto hidrocarburo líquido separado 8 se dirige al fraccionamiento en una unidad de fraccionamiento 50, en la que se obtienen fracciones que bullen en los intervalos de combustibles líquidos y que contienen un contenido reducido de compuestos aromáticos (diésel 9, nafta 10 y gasoil ligero 11). Por lo menos parte del residuo de fraccionamiento pesado 12 se recicla a la alimentación 4, opcionalmente también entre lechos de catalizador en el sistema de reactor de hidroprocesamiento 30 (no se muestra en la figura).

La figura 2 es un diagrama esquemático de un procedimiento según otra forma de realización de la invención. En esta forma de realización, la materia prima 1 que comprende material de origen biológico se somete a un tratamiento de purificación en una unidad de purificación 20, tal como una unidad de evaporación. El residuo de evaporación pesado 2 y componentes ligeros y gases 3 se separan y la materia prima purificada 4 se dirige al pretratamiento y al hidroprocesamiento en un primer sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. En esta forma de realización, dicho sistema de reactor comprende por lo menos un lecho de guarda seguido de por lo menos un lecho de catalizador HDO/HDW combinado, seguido de por lo menos un lecho de catalizador HDW, en condiciones adecuadas para efectuar las reacciones de hidroprocesamiento de la primera etapa de hidroprocesamiento. Se introduce hidrógeno nuevo 5, combinado con hidrógeno reciclado 15, a la alimentación purificada 4 y opcionalmente como corriente 6 a uno o más lechos de catalizador (no se muestra en la figura) del primer sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. Se separan agua 14 y componentes gaseosos y compuestos ligeros 16 del producto de hidroprocesamiento 7 en el separador 40. Los componentes gaseosos se purifican (no se muestra en la figura) para eliminar por lo menos parte de los contaminantes no deseados, tales como H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y/o hidrocarburos ligeros, y se recicla hidrógeno 15 junto con hidrógeno nuevo 5 al sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. Si se desea, también pueden reciclarse componentes ligeros (no se muestra en la figura) al primer sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. El producto de hidrocarburo líquido separado 8 se dirige al fraccionamiento en una unidad de fraccionamiento 50, en la que se obtienen fracciones que bullen en los intervalos de combustibles líquidos (diésel 11, nafta 10, residuo pesado 12 y gasoil ligero 9). Por lo menos parte del residuo de fraccionamiento pesado 12 se recicla a la alimentación 4, opcionalmente también entre lechos de catalizador (no se muestra en la figura) en el primer sistema de reactor de hidroprocesamiento 30. La fracción diésel 11 e hidrógeno 5 se dirigen a un segundo sistema de reactor de hidroprocesamiento 60 que comprende por lo menos un lecho de catalizador HDA, en condiciones adecuadas para efectuar las reacciones de hidroprocesamiento. Se obtiene un producto de hidrocarburo líquido 13, que contiene un contenido de productos aromáticos reducido.

El ejemplo siguiente es una ilustración de formas de realización de la presente invención, tal como se han

descrito anteriormente, y no pretende limitar la invención de ninguna forma. La invención se ilustra también con referencia a las figuras.

## Ejemplos

5

### Ejemplo 1

Se sometió aceite de pulpa de madera bruto a hidroprocesamiento en un primer reactor de hidroprocesamiento cargado con un lecho de catalizador mixto que comprendía catalizadores (HDO/HDW) NiMo y NiW en un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . El procesamiento se llevó a cabo a una temperatura de 350-360°C, a una presión de 90 bar, la LHSV era de  $0,2 \text{ h}^{-1}$ , y la relación de  $\text{H}_2$ /aceite era de 1500  $\text{NI}(\text{H}_2)/\text{l}$  de alimentación. Se tomó una muestra del efluente de hidroprocesamiento, que se fraccionó para obtener una fracción que bullía en el intervalo diésel. La fracción diésel contenía el 5% en peso de compuestos aromáticos. El hidroprocesamiento posterior del efluente, al que se ha añadido DMDS, se llevó a cabo en un segundo reactor de hidroprocesamiento (HDA) cargado con un lecho de catalizador que comprendía un catalizador de NiMo sulfurado en un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . El procesamiento se llevó a cabo a una temperatura de 300°C, a una presión de 90 bar, la LHSV era de  $1 \text{ h}^{-1}$  y la relación de  $\text{H}_2$ /aceite era de 300  $\text{NI}(\text{H}_2)/\text{l}$  de alimentación. El producto contenía el 0,6% en peso de compuestos aromáticos, y no se observó casi ninguna pérdida de rendimiento debido a la reducida temperatura de procedimiento, en la que no se produjo ningún craqueo.

20

La presente invención se ha descrito en la presente memoria haciendo referencia a las formas de realización específicas. Debe apreciarse, sin embargo, por un experto en la materia que el procedimiento o los procedimientos pueden modificarse dentro de los límites de las reivindicaciones.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para convertir una materia prima que comprende materiales de origen biológico en hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento las etapas en las que
- 5
- la materia prima que comprende por lo menos un material de origen biológico se somete a tratamiento de evaporación para obtener una materia prima purificada,
  - la materia prima purificada se somete a hidroprocesamiento que se lleva a cabo en dos etapas, en el que

10

    - en la primera etapa de hidroprocesamiento la materia prima purificada se pone en contacto con por lo menos un catalizador de hidrogenación que comprende NiMo, CoMo o una mezcla de Ni, Mo y Co, y con por lo menos un catalizador de hidrodesparafinado que comprende NiW, a la temperatura de 330-430°C, para obtener un producto de la primera etapa de hidroprocesamiento,
    - en la segunda etapa de hidroprocesamiento el producto de la primera etapa de hidroprocesamiento se pone en contacto con por lo menos un catalizador de hidrodesaromatización que comprende metales seleccionados de entre Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Re, Ni, Co, Mo, W, CoMo, NiMo y NiW, a la temperatura de 180-350°C, para obtener un producto de hidroprocesamiento, y

15

    - en el que la hidrodesaromatización se lleva a cabo posteriormente a la hidrogenación y el hidrodesparafinado.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento evaporativo se lleva a cabo en una unidad de evaporación que comprende por lo menos un evaporador, preferentemente tres o cuatro evaporadores.

25

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la materia prima purificada se somete a pretratamiento que se lleva a cabo utilizando tecnología de extracción supercrítica o con uno o más lechos de guarda.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los lechos de guarda se seleccionan de entre lechos de guarda activos, lechos de guarda inactivos y sus combinaciones.

30

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el hidroprocesamiento se lleva a cabo a una presión de 5-200 bar.

35

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el hidroprocesamiento se lleva a cabo en un sistema de reactor de hidroprocesamiento que comprende por lo menos dos lechos de catalizador, en el que el primer lecho de catalizador comprende una combinación de catalizadores de hidrogenación e hidrodesparafinado, y el segundo lecho de catalizador comprende un(os) catalizador(es) de hidrodesaromatización.

40

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidroprocesamiento se lleva a cabo en un sistema de reactor de hidroprocesamiento que comprende tres o más lechos de catalizador, en el que el(los) primer(os) lecho(s) de catalizador comprende(n) un catalizador de hidrogenación o una combinación de catalizadores de hidrogenación e hidrodesparafinado, el(los) segundo(s) lecho(s) de catalizador comprende(n) un(os) o catalizador(es) de hidrodesparafinado y el(los) tercer(os) lecho(s) de catalizador comprende(n) un(os) catalizador(es) de hidrodesaromatización.

45

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el hidroprocesamiento se lleva a cabo en un sistema de reactor de hidroprocesamiento que comprende tres o más lechos de catalizador, en el que los catalizadores de hidrogenación, hidrodesparafinado e hidrodesaromatización están ubicados cada uno en lechos de catalizador separados.

50

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la presión en la primera etapa de hidroprocesamiento es 50-180 bar, preferentemente 70-120 bar, y la presión en la segunda etapa de hidroprocesamiento es 5-110 bar, preferentemente 10-90 bar.

55

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que en la primera etapa de hidroprocesamiento el sistema de reactor de hidroprocesamiento comprende por lo menos un lecho de catalizador que comprende una combinación de catalizadores de hidrogenación e hidrodesparafinado, o dos o más lechos de catalizador que comprenden combinaciones de catalizadores de hidrogenación e hidrodesparafinado, o lechos de catalizadores que comprenden catalizadores de hidrogenación y lechos de catalizador que comprenden catalizadores de hidrodesparafinado, o combinaciones de dichos lechos de catalizador, y en la segunda etapa de hidroprocesamiento el sistema de reactor de hidroprocesamiento comprende por lo menos un lecho de catalizador que comprende un catalizador de hidrodesaromatización.

60

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que después del hidroprocesamiento, o

65

después de la primera etapa de hidroprocesamiento, se somete un producto de hidroprocesamiento a un fraccionamiento para obtener unas fracciones de hidrocarburos que bullen en los intervalos de combustible líquido y un residuo pesado.

- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que por lo menos una de dichas fracciones se somete a la segunda etapa de hidroprocesamiento en presencia de por lo menos un catalizador de hidrodesaromatización.
13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en el que dicha por lo menos parte de un residuo pesado se recicla a la materia prima purificada.
- 10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador de hidrodesoxigenación comprende por lo menos un metal seleccionado de entre NiMo, CoMo y mezclas de Ni, Mo y Co, y por lo menos un soporte seleccionado de entre  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  y mezclas de los mismos.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el catalizador de hidrodesoxigenación se selecciona de entre NiMo/ $Al_2O_3$ , NiMo/ $SiO_2$ , CoMo/ $Al_2O_3$ , CoMo/ $SiO_2$ , NiMoCo/ $Al_2O_3$  y NiMoCo/ $SiO_2$ .
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el catalizador de hidrodesparafinado comprende un soporte seleccionado de entre tamiz molecular de aluminosilicato, zeolitas y óxidos.
- 25 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el catalizador de hidrodesparafinado es NiW sobre un soporte seleccionado de entre  $Al_2O_3$ , zeolita, zeolita- $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3-SiO_2$ , preferentemente NiW/ $Al_2O_3$  o NiW/zeolita/ $Al_2O_3$ .
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el catalizador de hidrodesaromatización comprende un soporte seleccionado de entre soportes de óxido, carbono, carbón, zeolitas y combinaciones de los mismos.
- 30 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el catalizador de hidrodesaromatización comprende Pd y/o Pt sobre zeolita Y/ $Al_2O_3$ , Pd y/o Pt sobre zirconia/sílice, Pd y/o Pt sobre alúmina/alúmina-sílice, Pd o Pt o Ir sobre carbono o carbón, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh y/o Re sobre sílice/alúmina, catalizadores de CoMo y NiMo sulfurados sobre alúmina/alúmina-sílice, o Pd-Pt sobre  $Al_2O_3-B_2O_3$ .

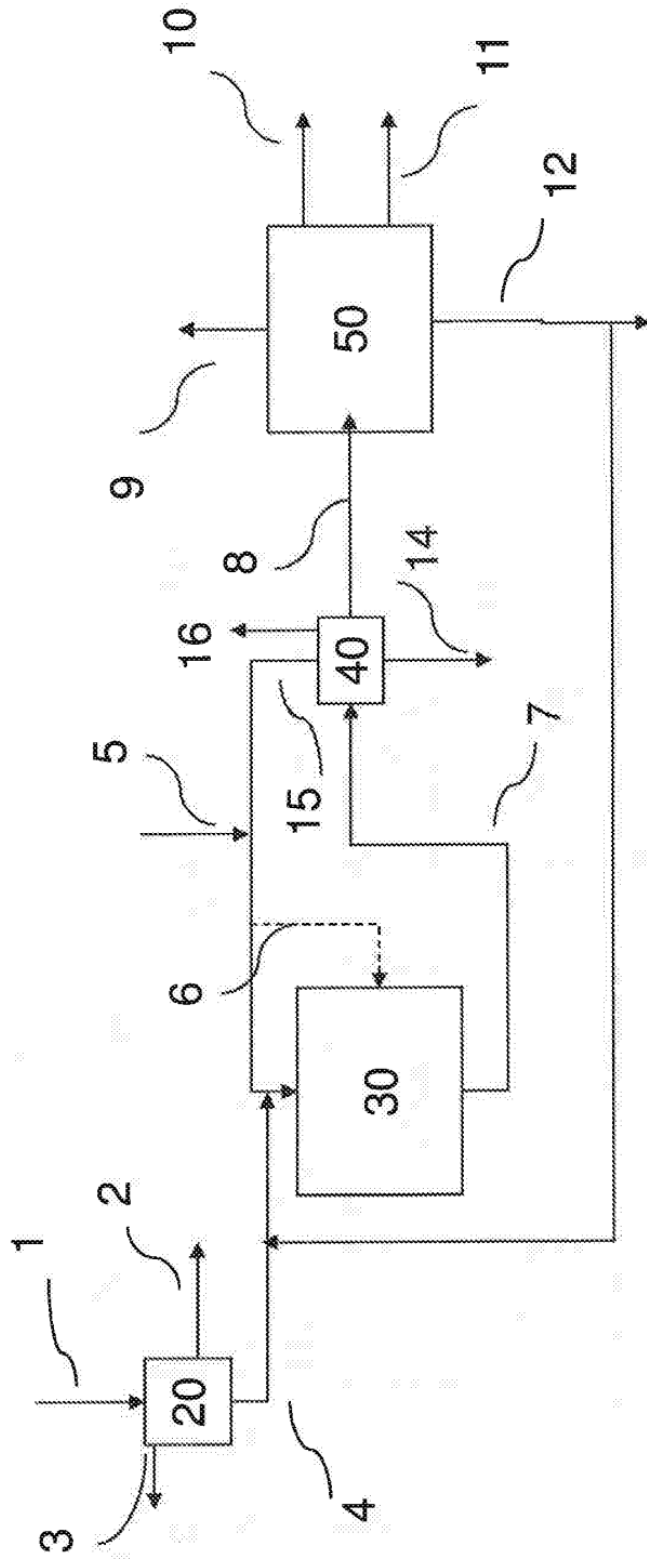


Fig. 1

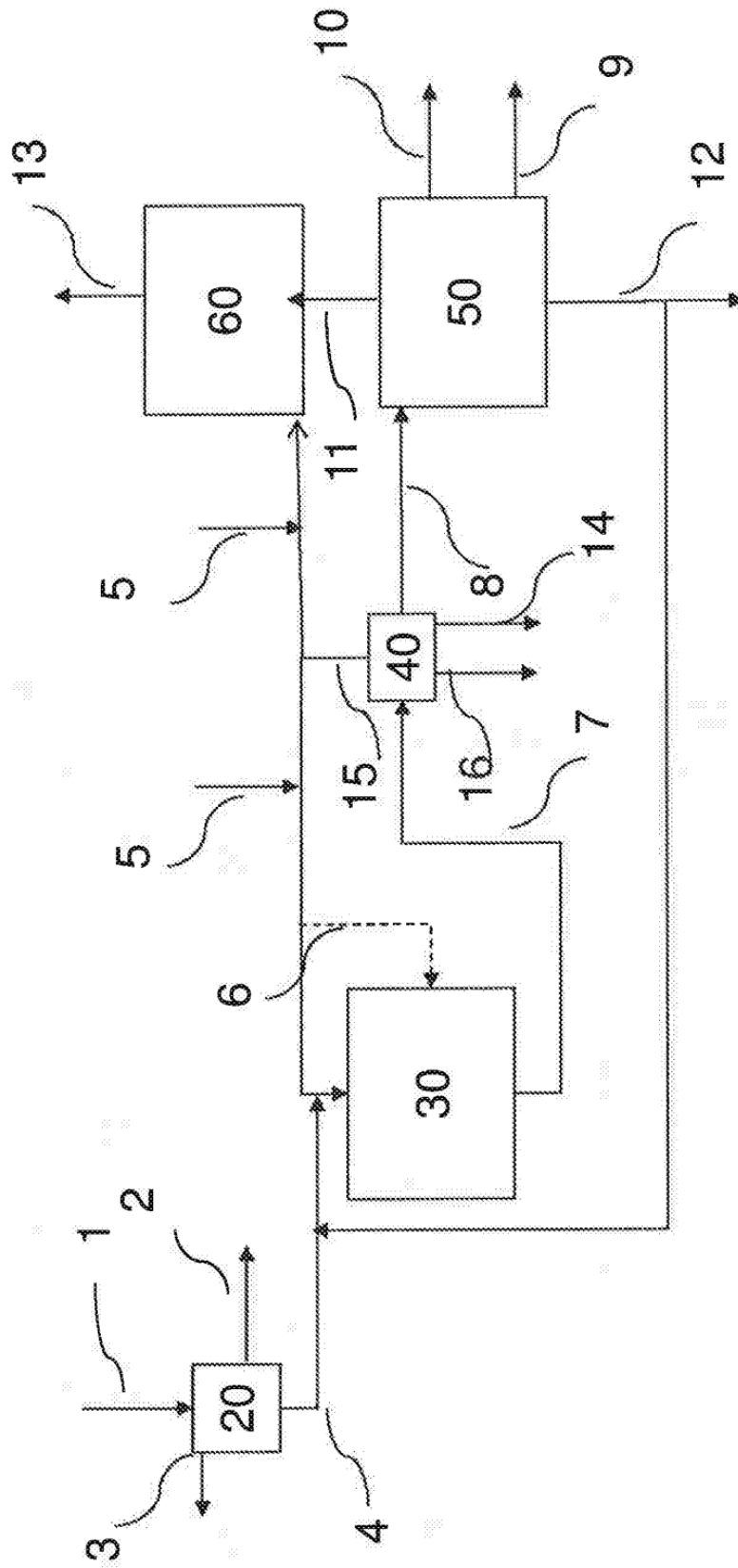


Fig. 2