

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 174**

51 Int. Cl.:

C10L 1/04 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2010 E 10194374 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2333032**

54 Título: **Proceso para preparar una composición de hidrocarburo útil como carburante o combustible**

30 Prioridad:

09.12.2009 IT MI20092163

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

30.11.2018

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei, 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**GUANZIROLI, SILVIA;
BALDIRAGHI, FRANCO y
RISPOLI, GIACOMO FERNANDO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 692 174 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar una composición de hidrocarburo útil como carburante o combustible

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para preparar una composición de hidrocarburo, y su uso como carburante o combustible.

- 5 Es conocida la adición de ésteres alquílicos de ácidos grasos a composiciones de carburante diésel con el fin de reducir el impacto medioambiental derivado del uso de carburantes convencionales con origen en el petróleo. Sin embargo, la adición de estos compuestos de origen biológico puede provocar un deterioro de la calidad de la mezcla resultante, debido al hecho de que estos compuestos crean problemas de inestabilidad vinculados con la presencia de insaturaciones, además de un contenido energético por unidad de masa reducido y asimismo
- 10 problemas relacionados con el arrastre de agua, debido a su naturaleza hidrófila, y ensuciamiento, con un efecto potencialmente negativo sobre los motores y carburantes diésel actuales y los sistemas de distribución de combustible en general.

- 15 El documento EP 1674552 describe una composición diésel que contiene una base diésel y un éster alquílico de aceite de palma (POAE, por sus siglas en inglés) en donde la adición del éster alquílico, en una concentración de hasta 25% en volumen/volumen (v/v) con respecto a la mezcla total, confiere a la composición resultante características potenciadas con respecto a la base diésel de partida desde el punto de vista del comportamiento en frío, particularmente en referencia al parámetro CFPP (puntos de obstrucción de filtro en frío), que disminuye por la presencia de POAE.

La solicitud de patente WO2004/022674 describe una composición para motores diésel que contiene:

- 20 a) de 0,1 a 99% en volumen de un componente de origen biológico obtenido por hidrogenación y descomposición de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, dando hidrocarburos que posiblemente son isomerizados a continuación,
- b) 0-20% en volumen de un componente oxigenado,

- estando mezclados ambos componentes (a) y (b) con un componente diésel. El componente (a) se utiliza preferiblemente en la forma que ha experimentado isomerización y, a la vista de los ejemplos, se requieren
- 25 cantidades elevadas de dicho componente isomerizado (a), de 30 a 60%, para obtener variaciones significativas en el índice de cetano.

La solicitud de patente EP 1693432 describe un procedimiento de hidroconversión de una mezcla que contiene de 1 a 75% en peso de un aceite o grasa natural (1) y, como parte restante, un aceite mineral (2). El procedimiento se lleva a cabo a presión elevada en el intervalo de 4 a 10 MPa, preferiblemente de 5 a 8 MPa.

- 30 La solicitud de patente WO 2007/003709 describe un procedimiento para preparar mezclas de hidrocarburo dentro del intervalo diésel, que comprende someter una materia prima de origen biológico, que contiene más de 5% de ácidos grasos libres y un agente diluyente seleccionado de hidrocarburos de origen biológico o no biológico, en particular preferiblemente un producto reciclado del mismo procedimiento, a un primer paso de hidrotratamiento y a un segundo paso de isomerización.

- 35 La solicitud de patente WO2008/058664 describe un procedimiento para producir fracciones de hidrocarburo que se pueden utilizar como carburante diésel, a partir de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácido graso, posiblemente con cantidades alícuotas de ácidos grasos libres, mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

1) hidrodeseoxigenación de la mezcla de origen biológico;

- 40 2) hidroisomerización de la mezcla resultante del paso (1), después de un posible tratamiento de purificación, efectuándose dicha hidroisomerización en presencia de un sistema catalítico que comprende:

a) un soporte de naturaleza ácida que comprende una silicoalúmina micromesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica superior a 500 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,

- 45 b) un componente metálico que contiene uno o varios metales del grupo VIII, posiblemente mezclados con uno o varios metales del grupo VIB.

- La solicitud de patente WO2008/113492 describe una composición de hidrocarburo que contiene un componente (A) de petróleo y un componente (B) de origen biológico, en donde dicho componente (B) está presente en una cantidad que alcanza hasta 75% v/v con respecto a la composición total, y en donde dicho componente (B) se prepara a partir
- 50 de una mezcla (C) de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades alícuotas de ácidos grasos libres, mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

1) hidrodeseoxigenación de la mezcla (C) de origen biológico;

2) hidroisomerización de la mezcla resultante del paso (1), después de una posible separación del agua y el flujo gaseoso.

5 El documento MI2008A001641 describe una composición de hidrocarburo que se puede emplear como carburante y/o combustible, obtenida mediante un procedimiento que comprende un paso de hidrodeseoxigenación de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades alícuotas de ácidos grasos libres, y un paso de mezclado con un componente procedente del petróleo, efectuándose opcionalmente dicho paso de mezclado antes o después del paso de hidrodeseoxigenación.

10 Se ha encontrado ahora, inesperadamente, que mezclando un componente de gasóleo, un componente de gasolina y un componente de hidrocarburo de origen biológico obtenido como se ha descrito más arriba, es decir, sometiendo una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácido graso a un tratamiento que comprende un paso de hidrodeseoxigenación y posiblemente un paso de hidroisomerización, se obtiene una composición de hidrocarburo caracterizada por mejoras considerables tanto en el comportamiento en frío como en la estabilidad frente a la oxidación, con respecto a la mezcla que no contiene gasolina, permitiendo asimismo un incremento en la cantidad alícuota de biocomponente, con respecto al caso de la mezcla binaria, y cumpliendo el valor de densidad mínima de acuerdo con la especificación.

15 Un objeto de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para preparar una composición de hidrocarburo que comprende mezclar:

- un componente (A) de gasóleo, en una cantidad de 20 a 95% en peso, que se deriva de la mezclado de destilados medios que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 180 a 380 °C;

20 - un componente (A1) de gasolina, en una cantidad de 1 a 40% en peso, caracterizado por una T95 (norma ASTM D86) inferior a 250 °C, que tiene una densidad en el intervalo de 855 a 910 kg/m³;

- un componente (B) de hidrocarburo de origen biológico, en una cantidad de 4 a 60% en peso,

25 en donde dicho componente (B) de hidrocarburo de origen biológico se obtiene partiendo de una mezcla (C) de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres, mediante un procedimiento que comprende:

1) paso de hidrodeseoxigenación de la mezcla de origen biológico, y

2) posiblemente un paso de hidroisomerización de la mezcla resultante del paso (1),

30 en donde dicha composición de hidrocarburo se caracteriza por una mejora en el CFPP que varía de 0,2 a 5 °C en relación con la concentración de dicho componente (A1) de gasolina, y una mejora en el punto de enturbiamiento de 0,2 a 5 °C en relación con la concentración de dicho componente (A1) de gasolina, con respecto a la composición que no contiene dicho componente (A1) de gasolina; y en donde dicho componente de hidrocarburo de origen biológico así obtenido tiene una densidad en el intervalo de 750 a 800 kg/m³, una viscosidad en el intervalo de 2,00 a 4,00 cSt, un punto de enturbiamiento en el intervalo de -20 a +5 °C, un contenido de azufre inferior a 3 mg/kg, un contenido de nitrógeno inferior a 3 mg/kg, una acidez inferior a 0,1 mg de KOH/g, un intervalo de ebullición de 240 a 300 °C, expresado como punto de ebullición de 10% en volumen y de 90% en volumen en la norma ASTM D86, abarcando el CFPP del componente (B) de origen biológico preferiblemente de -25 a +5 °C.

35 Cuando están presentes ambos pasos, posiblemente se puede realizar entre ellos un tratamiento de purificación.

La composición de hidrocarburo obtenida del procedimiento objeto de la presente invención se puede utilizar convenientemente como carburante diésel para motores y también como combustible para calefacción.

40 Los componentes (A) de gasóleo utilizados en el procedimiento de la presente invención se derivan de la mezclado de cortes diésel. El contenido de azufre de estos cortes diésel se sitúa preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 50 mg/kg, e incluso más preferiblemente de 50 a 3 mg/kg.

45 Pueden ser ejemplos de estos cortes gasóleos de destilación primaria, gasóleos de destilación al vacío y gasóleos de craqueo térmico o catalítico, por ejemplo el corte de gasóleo desulfurado de craqueo catalítico en lecho fluido (aceite de ciclo ligero (LCO)), carburantes de un proceso Fischer-Tropsch o de naturaleza sintética. También se pueden emplear convenientemente cortes obtenidos de estos tras un tratamiento de hidrogenación.

Los cortes diésel que se pueden adoptar son típicamente los utilizados normalmente como carburantes en motores diésel o como gasóleo para calefacción.

50 Con respecto al componente (A1) de gasolina, se pueden utilizar convenientemente gasolinas caracterizadas por una T95 (norma ASTM D86) no superior a 240 °C, en donde T95 se refiere a la temperatura a la cual destila el 95% en volumen de la gasolina. Se utilizan preferiblemente gasolinas con una T95 inferior a 240 °C, con una densidad en el intervalo de 855 a 910 kg/m³.

- Un aspecto preferido particular es que dichas gasolinas tengan un cp (del inglés "cloud point" o punto de enturbiamiento, correspondiente al punto de enturbiamiento medido según la norma EN23015) inferior a -40 °C. Un aspecto preferido adicional es que dichas gasolinas tengan un contenido de compuestos aromáticos superior a 50% en peso con respecto al peso total de la gasolina. Son gasolinas que se pueden emplear convenientemente las derivadas de procesos catalíticos, preferiblemente derivadas de procesos catalíticos en lecho fluido (FCC), procesos de reformado y mezclas de las mismas. Por tanto, se utilizan en particular gasolinas HCN, es decir, gasolinas pesadas (punto de ebullición inicial 150 °C+) procedentes de FCC, tal cuales o desulfuradas, y gasolinas denominadas "reformados pesados", es decir, gasolinas pesadas (punto de ebullición inicial 150 °C+) procedentes de reformado, o mezclas de las mismas.
- El contenido de azufre de estos cortes de gasolina se sitúa preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 50 mg/kg, e incluso más preferiblemente de 50 a 1 mg/kg.
- La composición obtenida por el procedimiento objeto de la presente invención puede contener también aditivos para flujo en frío, detergentes, mejoradores de la lubricidad, agentes antiespuma, mejoradores del índice de cetano, agentes antióxido, antioxidantes, agentes antidesgaste, mejoradores de la conductividad. Preferiblemente, la concentración de cada uno de estos aditivos es no superior a 2% p/p.
- La composición de hidrocarburo obtenida por el procedimiento de la presente invención se caracteriza por mejoras desde el punto de vista del comportamiento en frío y la estabilidad frente a la oxidación, con respecto a la mezcla que no contiene gasolina, permitiendo así una mejora en el CFPP que varía de 0,2 a 5 °C en relación con la concentración de gasolina, y una mejora en el punto de enturbiamiento en el intervalo de 0,2 a 5 °C en relación con la concentración de gasolina. Estas mejoras son superiores a los valores esperados utilizando cálculos matemáticos según la bibliografía, por ejemplo según "New method predicts cloud, pour, flash points of distillate blends", J. Hu, A. M. Burns, Hydrocarbon Processing, noviembre de 1970, páginas 213-216. Además, la presencia del componente de gasolina permite aumentar la cantidad alícuota de biocomponente (B) con respecto a la técnica anterior en la que se emplea la composición binaria que se compone solamente de (A) y (B). El CFPP se mide mediante el método EN 116, y corresponde a la temperatura a la cual, y por debajo de la cual, las ceras contenidas en el carburante se separan, causando problemas de flujo a través de un filtro en particular. El punto de enturbiamiento se mide conforme al método ASTM D2500.
- En lo referente a la estabilidad frente a la oxidación, esta se ha evaluado mediante el ensayo Rancimat EN 15751, y demuestra haber mejorado en más de 20 horas.
- Las composiciones obtenidas por el procedimiento de la presente invención se preparan mezclando los componentes individuales. Antes de la mezclado se pueden introducir otros aditivos posibles presentes en la composición final, tanto en la propia composición final como también en el corte diésel, en el componente de gasolina o en el componente de origen biológico.
- El componente (B) de origen biológico utilizado en el procedimiento de la presente invención se prepara partiendo de una mezcla (C) de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, y posiblemente también contiene ácidos grasos libres, mediante un procedimiento que comprende:
- 1) un paso de hidrodeshidrogenación de la mezcla de origen biológico;
 - 2) posiblemente un paso de hidroisomerización de la mezcla resultante del paso (1), después de un posible tratamiento de purificación.
- Las mezclas (C) de origen biológico empleadas en este procedimiento de preparación del componente (B) contienen ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades alícuotas de ácidos grasos libres, y pueden ser mezclas de origen vegetal o animal. La cantidad alícuota de ácidos grasos puede variar, por ejemplo, de 2 a 20% en peso con respecto a la mezcla total de origen biológico. Los ésteres de ácidos grasos contenidos en dichas mezclas son típicamente triglicéridos de ácidos grasos, en donde la cadena de hidrocarburo del ácido graso puede contener de 12 a 24 átomos de carbono y puede ser mono- o poliinsaturada.
- Las mezclas de origen biológico pueden seleccionarse de aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o sus mezclas. Los aceites o grasas vegetales que se pueden utilizar son aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de mostaza, aceite de coco, aceite de Jatropha, aceite de Virola o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de tall) o sus mezclas. Los aceites o grasas animales pueden seleccionarse de tocino, manteca, sebo, grasas lácteas y sus mezclas. También se pueden utilizar aceites o grasas reciclados de la industria alimentaria, tanto de origen animal como vegetal. Los aceites o grasas vegetales también pueden derivarse de plantas seleccionadas mediante manipulación genética.
- En el paso de hidrodeshidrogenación (paso HDO), se hidrodeshidrogena la mezcla (C) de origen biológico con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación.
- Dicho paso HDO se efectúa convenientemente tal como se describe en los documentos WO 2008/058664 y

WO 2008/113492. En este paso, la hidrogenación tiene lugar en los dobles enlaces presentes en las cadenas éster de los triglicéridos, junto con el craqueo de la estructura de los triglicéridos y la desoxigenación tanto por descarboxilación como por hidrogenación, con formación de agua.

5 Los catalizadores que se pueden emplear son todos los catalizadores de hidrogenación e hidrotratamiento conocidos en la técnica que contengan uno o varios metales seleccionados de metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) y del grupo VIB (Cr, Mo, W), adecuadamente soportados. Los soportes que son adecuados para este propósito consisten en uno o varios óxidos metálicos, preferiblemente alúmina, sílice, titania, zirconia o sus mezclas. También se pueden emplear convenientemente como soportes zeolitas y óxidos mixtos, en particular silicoalúminas del tipo MSA, en donde MSA es una silicoalúmina que tiene características particulares, descrita en los documentos
10 EP340868, EP659478, EP812804.

El metal o los metales se seleccionan preferiblemente de Pd, Pt, Ni, o de los pares de metales Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W, siendo preferidos Ni-Mo y Co-Mo.

15 El metal del grupo VIII se puede utilizar convenientemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica. El metal del grupo VIB se puede utilizar convenientemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 50%, incluso más preferiblemente en una cantidad en el intervalo 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 elemento metálico en el catalizador final; después de la calcinación dicho metal está en forma de óxido.

20 Estos catalizadores se preparan típicamente por impregnación del soporte de óxido con una solución de una sal adecuada del metal o los metales. Se pueden emplear todas las técnicas conocidas por los expertos en el sector. Por ejemplo, se puede humedecer el soporte con una solución acuosa del metal del grupo VIII, trabajando a temperatura ambiente y a un pH en el intervalo de 1 a 4. La solución acuosa tiene preferiblemente una concentración de metal, expresada en g/l, en el intervalo de 0,2 a 2,0. La impregnación es seguida después por un tratamiento térmico en una atmósfera adecuada para descomponer la sal precursora y obtener el metal soportado. Se puede
25 secar el producto resultante, por ejemplo, preferiblemente en aire, a temperatura ambiente, y se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C. También es posible realizar impregnaciones consecutivas con el fin de alcanzar el nivel deseado de carga de metal y también para diferenciar su soporte, en el caso de más de un metal.

30 También se puede emplear convenientemente la técnica del intercambio iónico: en este caso, se suspende el vehículo en una solución acuosa de un complejo o sal metálica, trabajando a temperatura ambiente y a un pH de 6 a 10. Después del intercambio, se separa el sólido, se lava con agua, se seca y se trata térmicamente en una atmósfera inerte u oxidante, a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C.

Son compuestos adecuados para las preparaciones anteriores, por ejemplo: H_2PtCl_6 , $PdCl_2$, $(CH_3COO)_2Ni$, $(CH_3COO)_2Co$.

35 Cuando el catalizador contiene tanto un metal del grupo VIII como un metal del grupo VIB, se puede humedecer el soporte con una solución acuosa del grupo VIB, trabajando a temperatura ambiente. Después de la impregnación, se seca el sólido y luego se efectúa una impregnación con una solución acuosa de un compuesto de un metal del grupo VIII. A continuación se seca el sólido y se trata en una atmósfera oxidante, a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C. Como alternativa, se puede adoptar una solución única que contenga ambos metales.

40 También son bien conocidos procedimientos para producir estos catalizadores, en lugar de por impregnación, por precipitación del precursor metálico sobre el vehículo, a partir de una solución salina del mismo metal, o por coprecipitación de los diversos componentes del catalizador, es decir, el metal y el soporte. También se pueden utilizar satisfactoriamente composiciones catalíticas tales como Ni-Mo-P sobre zeolita, en donde el fósforo se puede introducir por impregnación, por ejemplo, y Pd/zeolita.

45 Se describen catalizadores adecuados que se pueden emplear, por ejemplo, en J. T. Richardson, "Principles of catalyst development", Plenum Press, Nueva York, 1989, capítulo 6; en "Hydrotreatment and hydrocracking of oil fraction", G. F. Froment, B. Del Mon, P. Grange, página 195, Elsevier (1997); en J. Scherzer, A. J. Grúa, Hydrocracking Science and Technology, Marcel Dekker N. Y. 1996, capítulos 4 y 5.

Preferiblemente, los catalizadores del tipo Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W son sometidos previamente a sulfuración.

50 Los procedimientos de sulfuración previa se llevan a cabo según las técnicas conocidas. En particular, la sulfuración se puede llevar a cabo "ex situ" o "in situ", es decir, en el mismo reactor en el que se efectúa posteriormente el paso HDO. El procedimiento de sulfuración se puede llevar a cabo en una atmósfera reductora, consistente, por ejemplo, en H_2S e hidrógeno, o bien CS_2 e hidrógeno, a una temperatura elevada, por ejemplo en el intervalo de 300 °C a 500 °C, durante un período de tiempo suficiente para sulfurar el catalizador, por ejemplo, de 1 a 100 horas.
55 La sulfuración también puede llevarse a cabo utilizando disulfuro de dimetilo alimentado al mismo tiempo que la materia prima de origen biológico, después de un posible paso de purificación de dicha materia prima, con un contenido de 0,02 a 0,5% en peso (140-3.400 ppm de S). Como alternativa, se puede alimentar conjuntamente un

gasóleo de destilación directa con un alto contenido de S ($S > 1\%$), en una concentración tal que permita obtener el mismo contenido total de S en la materia prima. Las técnicas de sulfuración que se pueden emplear convenientemente están descritas también, por ejemplo, en "Petroleum Refining", J. H. Gary, G. E. Handwerk, editorial M. Dekker, 1994.

- 5 La reacción de HDO se lleva a cabo en una zona de reacción que comprende uno o varios lechos catalíticos, dentro de uno o varios reactores. Según un aspecto preferido, se lleva a cabo en un reactor típico de hidrotratamiento con lecho fijo. El flujo de hidrógeno y la materia prima (C) de origen biológico pueden enviarse en equicorriente o en contracorriente. El reactor puede tener lechos catalíticos adiabáticos en un número mayor que o igual a 2. Al ser esta una reacción exotérmica, con producción de calor, se producirá un aumento de temperatura en cada lecho catalítico.
- 10 Si se alimenta, entre un lecho catalítico y otro, una corriente de hidrógeno y/o materia prima líquida, a una cierta temperatura, será posible obtener un perfil de temperatura constante o creciente. A este modo de funcionamiento se le denomina normalmente "alimentación dividida".

- 15 Para una mejor regulación del perfil térmico del reactor, ya sea este de capas adiabáticas o de haz de tubos, se puede hacer trabajar dicho reactor con recirculación de una parte de los efluentes, conforme a la tipología denominada "reactor de reciclaje". La función del reciclaje será diluir la materia prima fresca en el reactor, limitando así los picos térmicos debidos a la exotermia de la reacción. La relación de reciclaje, es decir, la cantidad de fracción recirculada con respecto a la materia prima fresca, puede variar de 0,5 a 5 peso/peso (p/p).

- 20 El paso HDO se lleva a cabo preferiblemente a una presión que varía de 25 a 70 bares, preferiblemente de 30 a 50 bares, y a una temperatura en el intervalo de 240 a 450 °C, preferiblemente de 270 a 430 °C. Es preferible trabajar con una LHSV en el intervalo de 0,5 a 2 horas⁻¹, incluso más preferiblemente de 0,5 a 1 horas⁻¹. La proporción H₂/mezcla de origen biológico se sitúa preferiblemente en el intervalo de 400 a 2.000 NI/l.

- 25 Antes del paso HDO se puede tratar adecuadamente la materia prima de origen biológico para eliminar el contenido de metales alcalinos (por ejemplo, Na, K) y metales alcalinotérreos (por ejemplo, Ca), contenidos posiblemente en la materia prima. Este pretratamiento se puede llevar a cabo mediante adsorción en un material adecuado: por ejemplo, se pueden emplear las técnicas de percolación conocidas en una columna llena de tierra ácida o arcillas tales como, por ejemplo, montmorillonitas, bentonitas, esmectitas, sepiolitas ácidas. Se pueden utilizar para ello los productos disponibles en el mercado, tales como Filtrol, Tonsil, Bentolites H y L, SAT-1.

- 30 Como alternativa, se pueden utilizar resinas de intercambio iónico, o lavados ligeramente ácidos, efectuados por ejemplo por contacto con ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, preferiblemente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los efluentes del paso HDO de hidrodesoxigenación (1) son sometidos preferiblemente a un tratamiento de purificación, y utilizados para preparar la composición de hidrocarburo, o bien se envían, preferiblemente después de purificados, al paso de hidroisomerización posterior.

- 35 El tratamiento de purificación puede comprender un paso de separación y un paso de lavado. Según este aspecto preferido, funciona enviando los efluentes del paso (1) a un separador gas-líquido a alta presión. Se recupera una fase gaseosa, consistente esencialmente en hidrógeno, agua, CO y CO₂ y parafinas ligeras (C₄). También pueden estar presentes en pequeñas cantidades NH₃, PH₃ y H₂S. Tras la separación, se enfría la fase gaseosa y se separan por condensación el agua (que posiblemente contiene trazas de alcoholes y ácidos carboxílicos) y los hidrocarburos condensables. La fase gaseosa restante se purifica para permitir el reciclaje de hidrógeno hacia el paso de reacción (1). Para la purificación se adoptan métodos de la técnica conocida, por medio de lavados cáusticos, por ejemplo con soluciones acuosas de NaOH o Ca(OH)₂, o por medio de la técnica bien conocida de purificación con aminas (por ejemplo, MEA, monoetanolamina, o DEA, dietanolamina). Al final de la purificación se han eliminado el CO₂, H₂S, PH₃ y NH₃, y la fracción gaseosa así obtenida se compone esencialmente de H₂ con posibles trazas de CO. Para limitar la acumulación de CO en los gases reciclados, se puede eliminar mediante lavado cuproamoniacal o por metanización, conforme a tecnologías conocidas por los expertos en el sector.
- 40
- 45

- La fase líquida separada en el separador de alta presión consiste en una fracción de hidrocarburo, compuesta esencialmente por parafinas lineales con un número de átomos de carbono que varía de 14 a 21, principalmente de 15 a 19. Dependiendo de las condiciones de trabajo del separador, la fracción líquida puede contener pequeñas cantidades de H₂O y compuestos oxigenados, tales como, por ejemplo, alcoholes y compuestos carbonílicos.
- 50 El S residual puede ser inferior a 10 ppm. Se puede lavar después la fracción líquida en un lavador con un hidrocarburo gaseoso, por ejemplo CH₄, o bien nitrógeno o hidrógeno, al objeto de reducir aún más su contenido de agua.

- 55 Como se ha mencionado más arriba, la mezcla de hidrocarburo así obtenida se puede utilizar tal cual en el procedimiento de la presente invención o bien, como alternativa, es alimentada al paso de hidroisomerización (2) subsiguiente. El paso de hidroisomerización se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno según cualquiera de las técnicas bien conocidas por los expertos en el sector. Se pueden utilizar todos los catalizadores de hidroisomerización conocidos: se pueden utilizar catalizadores, por ejemplo, que contengan zeolitas y/o metales del grupo VIII, y un soporte seleccionado, por ejemplo, de alúmina o sílice. La zeolita se puede seleccionar de SAPO-11,

SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 o ferrierita, el metal del grupo VIII es, preferiblemente, Pt, Pd o Ni. Son catalizadores que se pueden utilizar, por ejemplo, Pt/ZSM-22/Al₂O₃ y Pt/ZSM-23/Al₂O₃. Según un aspecto particularmente preferido, conforme a lo que se describe en los documentos WO2008/058664 y WO2008/113492 se utiliza una composición catalítica que comprende:

5 a) un soporte de naturaleza ácida que comprende una silicoalúmina micromesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica superior a 500 m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,

b) un componente metálico que comprende uno o varios metales del grupo VIII, posiblemente mezclados con uno o varios metales del grupo VIB.

10 El soporte (a) de naturaleza ácida de la composición catalítica utilizada en la presente invención comprende una silicoalúmina que tiene preferiblemente una relación molar SiO₂/Al₂O₃ en el intervalo de 50 a 300.

Según un aspecto preferido, el soporte (a) de naturaleza ácida comprende una silicoalúmina con una porosidad en el intervalo de 0,3 a 0,6 ml/g.

15 En los documentos US 5049536, EP 659478, EP 812804, se describen, y se les denomina MSA, silicoalúminas micromesoporosas completamente amorfas que se pueden utilizar como soporte (a) de las composiciones catalíticas del paso de hidroisomerización de la presente invención. Su espectro DRX de polvo no posee una estructura cristalina y no presenta ningún pico. En los documentos US 5.049.536, EP 659478, EP 812804, se describen también diversos métodos de preparación de silicoalúminas adecuadas como soporte (a). Por ejemplo, se pueden preparar silicoalúminas útiles para el procedimiento de la presente invención, de acuerdo con el documento

20 EP 659478, a partir de hidróxido de tetraalquilamonio, un compuesto de aluminio que se pueda hidrolizar a Al₂O₃ y un compuesto de silicio que se pueda hidrolizar a SiO₂, en donde dicho hidróxido de tetraalquilamonio es un hidróxido de tetraalquil(C₂-C₅)amonio, dicho compuesto hidrolizable de aluminio es un trialcóxido(C₂-C₄) de aluminio y dicho compuesto hidrolizable de silicio es un ortosilicato de tetraalquilo(C₁-C₅): se someten estos reactivos a hidrólisis y gelificación trabajando a una temperatura igual o superior al punto de ebullición, a presión atmosférica, de cualquier alcohol que se genere como subproducto de dicha reacción de hidrólisis, sin eliminación o con eliminación sustancial de dichos alcoholes del entorno de reacción. Se seca el gel así producido y se calcina, preferiblemente en una atmósfera oxidante a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, durante un período de 6-10 horas. Es preferible trabajar preparando una solución acuosa del hidróxido de tetraalquilamonio y trialcóxido de aluminio, y se añade a dicha solución acuosa el ortosilicato de tetraalquilo, trabajando a una temperatura inferior a la

30 temperatura de hidrólisis, con una cantidad de reactivos tal que respeta las relaciones molares SiO₂/Al₂O₃ de 30/1 a 500/1, la relación molar de hidróxido de tetraalquilamonio/SiO₂ de 0,05/1 a 0,2/1 y la relación molar H₂O/SiO₂ de 5/1 a 40/1, siendo causadas la hidrólisis y la gelificación por el calentamiento hasta una temperatura superior a aproximadamente 65 °C hasta aproximadamente 110 °C, trabajando en un autoclave a la presión autógena del sistema, o bien a la presión atmosférica en un reactor equipado con un condensador.

35 Según el documento EP 812804, se pueden preparar silicoalúminas que se pueden utilizar como componente (a) de la composición catalítica para el paso de hidroisomerización, mediante un procedimiento que comprende:

- preparar una mezcla partiendo de un ortosilicato de tetraalquilo, un alcohol o dialcohol de alquilo C₃-C₆, un hidróxido de tetraalquilamonio que tenga la fórmula R₁(R₂)₃NOH en donde R₁ es un alquilo C₃-C₇ y R₂ es un alquilo C₁ o C₃-C₇, en presencia de un compuesto de aluminio hidrolizable, en donde las relaciones molares están dentro de los siguientes intervalos:

alcohol/SiO₂ ≤20

R₁(R₂)₃NOH/SiO₂ = 0,05-0,4

H₂O/SiO₂ = 1-40

Al₂O₃/SiO₂ mayor que 0 y menor que 0,02

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

- someter el gel obtenido a secado y calcinación.

El soporte de naturaleza ácida del catalizador (a) que se utiliza en el procedimiento de la presente invención puede estar en forma de un producto extruido que contiene aglutinantes tradicionales, por ejemplo óxido de aluminio, boehmita o pseudoboehmita. El producto extruido se puede preparar según técnicas bien conocidas por los expertos en el sector. Se pueden mezclar previamente la silicoalúmina y el aglutinante en proporciones en peso situadas en el intervalo de 30:70 a 90:10, preferiblemente de 50:50 a 70:30. Al final de la mezclado, se consolida el producto obtenido en la forma final deseada, por ejemplo pellas extruidas o comprimidos. Según una realización preferida, se pueden emplear los métodos y aglutinantes descritos en los documentos EP 550922 y EP 665055, prefiriéndose

este último, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

Un método típico para preparar el componente (a) de naturaleza ácida en forma extruida (documento EP 665055) comprende los siguientes pasos:

- 5 (A) preparar una solución acuosa de un hidróxido de tetraalquilamonio (TAA-OH), un compuesto de aluminio soluble capaz de hidrolizarse a Al_2O_3 y un compuesto de silicio capaz de hidrolizarse a SiO_2 , en las siguientes relaciones molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1

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

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1

- 10 (B) calentar la solución así obtenida para provocar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla A con una viscosidad en el intervalo de 0,01 a 100 Pa·s;

(C) añadir primeramente a la mezcla (A) un aglutinante perteneciente al grupo de las boehmitas o pseudoboehmitas, en una proporción en peso con la mezcla A en el intervalo de 0,05 a 0,5, y posteriormente un ácido mineral u orgánico en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 8,0 g por 100 g de aglutinante;

- 15 (D) calentar, con agitación, la mezcla obtenida en el punto (C) a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, hasta que se obtiene una pasta homogénea, que es sometida a extrusión y granulación;

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

En el paso (C) también se agregan preferiblemente agentes plastificantes tales como metilcelulosa, para favorecer la formación de una pasta homogénea y fácilmente trabajable.

- 20 De este modo se obtiene un soporte ácido granular, que contiene preferiblemente una cantidad en el intervalo de 30 a 70% en peso de aglutinante inorgánico inerte, consistiendo la cantidad restante en silicoalúmina amorfa que tiene esencialmente las mismas características con respecto a porosidad, extensión superficial y estructura descritas más arriba para la misma silicoalúmina sin aglutinante.

- 25 En lo referente a los metales contenidos en el componente metálico (b) de las composiciones catalíticas utilizadas en el paso de hidroisomerización del procedimiento de la presente invención, estos se seleccionan de metales del grupo VIII, posiblemente mezclados con uno o varios metales del grupo VIB.

- 30 Se prefieren composiciones que contienen metales solo del grupo VIII. El metal o los metales del grupo VIII se seleccionan preferiblemente de Pt, Pd, Ni y Co. En particular, cuando el componente metálico contiene solo metales del grupo VIII, el metal o los metales se seleccionan preferiblemente de Pt, Pd y Ni. Cuando el componente metálico contiene uno o varios metales del grupo VIII y también uno o varios metales del grupo VIB, el metal del grupo VIII se selecciona preferiblemente de Ni y Co. El metal del grupo VIB se selecciona preferiblemente de Mo y W.

- 35 Preferiblemente, el metal del grupo VIII está presente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica. El metal del grupo VIB, cuando está presente, lo está en una cantidad en el intervalo de 1 a 50% en peso, incluso más preferiblemente en una cantidad en el intervalo 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 elemento metálico; en el catalizador final, después de la calcinación, dicho metal está en forma de un óxido.

- 40 Los metales del grupo VIII, y opcionalmente grupo VI, contenidos en la composición catalítica utilizada en el paso de hidroisomerización (2) se pueden depositar sobre el soporte (a) con todas las técnicas conocidas por los expertos en el sector. En los documentos EP 582347, EP 1101813 y WO 2005/103207 se describen composiciones catalíticas que se pueden utilizar convenientemente en el paso de hidroisomerización de la presente invención, y que contienen uno o varios metales del grupo VIII, y la preparación de las mismas.

- 45 En particular, el documento EP 582347 describe composiciones catalíticas útiles en la hidroisomerización de n-parafinas, que contienen uno o varios metales del grupo VIII y un soporte de gel de sílice y alúmina amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo 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 utilizar para preparar destilados medios, que contienen uno o varios metales del grupo VIII y un soporte de gel de sílice y alúmina calcinada, amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de 0,2 a 0,8 ml/g y un diámetro medio de poro dentro del intervalo de 10 a 40 Å.

- 50 El documento WO 2005/103207 describe composiciones catalíticas que se pueden utilizar para la mejora de

destilados, que contienen uno o varios metales seleccionados de Pt, Pd, Ir, Ru, Rh y Re y un soporte de silicoalúmina, amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica superior a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros en el intervalo de 0,3 a 1,3 ml/g y un diámetro medio de poro inferior a 40 Å.

5 En general, en las composiciones utilizadas en el paso de hidroisomerización (2), que contienen solo el metal del grupo VIII, el metal de acuerdo con las preparaciones descritas en las patentes indicadas en lo que antecede se puede introducir mediante impregnación o intercambio iónico. Según la primera técnica, se humedece el componente (a) de naturaleza ácida, también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, con una solución acuosa de un compuesto del metal del grupo VIII, trabajando, por ejemplo, a temperatura ambiente y a un pH en el intervalo de 1 a 4. Preferiblemente, la solución acuosa tiene una concentración de metal, expresada como g/l, en el intervalo de 0,2 a 2,0. Se seca el producto resultante, preferiblemente en aire y a temperatura ambiente, y se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C.

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

20 Según la técnica de intercambio iónico, se suspende el componente ácido (a), también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, en una solución acuosa de un complejo o sal del metal, trabajando a temperatura ambiente y a un pH en el intervalo de 6 a 10. Tras el intercambio iónico se separa el sólido, se lava con agua, se seca y finalmente se trata térmicamente en una atmósfera inerte y oxidante. Las temperaturas que se pueden utilizar para este fin son las que se sitúan en el intervalo de 200 a 600 °C.

25 Son compuestos de metales que se pueden utilizar convenientemente en las preparaciones descritas en lo que antecede: 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 de la manera siguiente: se humedece el componente ácido (a), también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, con una solución de un compuesto de un primer metal, se seca el producto resultante, opcionalmente se calcina, y se impregna con una solución de un compuesto de un segundo metal. Se seca el producto y luego se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C. Como alternativa, para introducir simultáneamente dichos metales se puede utilizar una única solución acuosa que contenga dos o más compuestos de metales diferentes.

30 Antes de utilizarlo, se activa el catalizador mediante las técnicas conocidas, por ejemplo mediante un tratamiento de reducción, y preferiblemente mediante secado y posterior reducción. El secado se efectúa en una atmósfera inerte, a temperaturas en el intervalo 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 en el intervalo de 300 a 450 °C, y una presión preferiblemente en el intervalo de 1 a 50 bares.

35 En los documentos EP 908231 y EP 1050571 se describen composiciones catalíticas que se pueden emplear convenientemente en el paso de hidroisomerización, que contienen uno o varios metales del grupo VIII y adicionalmente uno o varios metales del grupo VIB, y sus preparaciones. En particular, el documento EP 908231 describe composiciones catalíticas que contienen una mezcla de metales pertenecientes a los grupos VIB y VIII y un soporte de gel de sílice y alúmina, amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros en el intervalo 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 mediante impregnación acuosa o alcohólica. Más específicamente, según la primera técnica se humedece la silicoalúmina, también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, con una solución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIB, trabajando a temperatura ambiente o a una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Tras la impregnación acuosa, se seca el sólido y luego se efectúa una nueva impregnación con una solución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIII. Tras la impregnación acuosa, se seca nuevamente el sólido y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante. Las temperaturas adecuadas para este tratamiento térmico se sitúan en el intervalo de 200 a 600 °C. La impregnación acuosa de la fase metálica también se puede efectuar en un solo paso, en donde se humedece el soporte ácido basado en silicoalúmina con una única solución acuosa que contiene los dos compuestos metálicos de los grupos VIB y VIII, y posteriormente se realizan los mismos procedimientos operativos descritos en lo que antecede. En la técnica de impregnación alcohólica, se suspende la silicoalúmina, también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada según el procedimiento descrito en el documento EP 665055, en una solución alcohólica de un compuesto de un metal del grupo VIB y un compuesto de un metal del grupo VIII, trabajando a temperatura ambiente o en un valor cercano a la temperatura ambiente. Tras la impregnación se seca el sólido, preferiblemente en aire, a una temperatura de aproximadamente 100 °C, y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante, preferiblemente en aire.

El catalizador final de hidroisomerización se puede formular y conformar para dar productos extruidos dotados de formas diversas (por ejemplo, cilíndrica, trilobulada, etc.) tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1101813.

5 El tipo de reactor para el paso de hidroisomerización es un reactor de lecho fijo. El control térmico no es crítico en este caso, ya que la reacción es ligeramente exotérmica. Por esta razón es adecuado un reactor con capas adiabáticas. En cualquier caso, también se puede utilizar un reactor de haz de tubos.

10 La materia prima líquida derivada del paso de hidrodeseoxigenación puede enviarse al reactor en equicorriente o a contracorriente con respecto al hidrógeno. La disposición a contracorriente se prefiere cuando la materia prima líquida contiene un nivel significativo de agua y/o compuestos oxigenados no convertidos en el primer paso del procedimiento (>300 ppm de oxígeno).

15 Por lo tanto, en la primera parte del lecho catalítico se elimina en fase gaseosa el agua presente, o formada por los compuestos oxigenados durante la hidroisomerización, reduciendo así el tiempo de contacto con el resto del catalizador. Una disposición particularmente preferida para este paso catalítico es un reactor con un número de capas mayor que o igual a 2, en donde la primera capa sumergida por la corriente líquida de hidrocarburo que se deriva del paso de hidrodeseoxigenación, y que corresponde, por lo tanto, a la última capa sumergida por la corriente de hidrógeno gaseoso, se compone, en lugar de catalizador, de un relleno de estructuras de material inerte, por ejemplo materiales cerámicos o acero inoxidable, o bien pellas o esferulas de material inerte tal como, por ejemplo, piedra pómez, alfa-alúmina, vidrio. El papel del relleno es favorecer el contacto gas-líquido, ya que la materia prima de hidrocarburo a isomerizar se encontrará con la corriente de hidrógeno gaseoso antes de fluir sobre el lecho catalítico, anhidrificándose así adicionalmente.

20 Convenientemente, la hidroisomerización se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 250 a 450 °C, preferiblemente de 280 a 380 °C, y a una presión en el intervalo de 25 a 70 bares, preferiblemente de 30 a 50 bares. Es preferible trabajar con una LHSV en el intervalo de 0,5 a 2 horas⁻¹. La proporción H₂/HC se sitúa preferiblemente en el intervalo de 200 a 1.000 NI/I.

25 Las condiciones de reacción se pueden seleccionar adecuadamente para obtener un producto cuyas características están equilibradas en relación con las propiedades en frío del corte diésel y del corte de gasolina con los que posteriormente se mezcla el producto de hidroisomerización para preparar las composiciones de hidrocarburo en el procedimiento de la presente invención. La mezcla resultante del paso de hidroisomerización se somete a destilación para obtener una mezcla de hidrocarburo purificada que se utiliza como componente de origen biológico en las nuevas composiciones de hidrocarburo de la presente invención, que tienen propiedades en frío mejoradas, un alto índice de cetano, una elevada estabilidad frente a la oxidación y un alto contenido de componente biológico.

30 Las composiciones de hidrocarburo obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención son particularmente útiles como carburantes diésel para motores y también como combustibles para calefacción.

35 Para proporcionar una descripción más detallada de la presente invención, se proporcionan a continuación algunos ejemplos de la preparación y uso de las composiciones obtenidas por el procedimiento objeto de la presente invención, que sin embargo son de naturaleza puramente ilustrativa de aspectos particulares de la invención y no pueden considerarse en modo alguno como limitantes del alcance global de la misma.

Ejemplo 1 - Preparación del catalizador Pt/MSA

Reactivos y materiales

40 En la preparación que se describe a continuación se utilizaron los siguientes reactivos comerciales:

hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH)	SACHEM
trisisopropóxido de aluminio	FLUKA
silicato de tetraetilo	DYNAMIT NOBEL
alúmina (VERSAL 250, pseudoboehmita)	LAROCHE
45 metilcelulosa (METHOCEL)	FLUKA

Los reactivos y/o disolventes utilizados y no indicados más arriba son los más ampliamente utilizados y que se pueden encontrar fácilmente en operadores comerciales normales especializados en el sector.

Ejemplo preparativo

(i) Preparación del gel de silicoalúmina

50 Se lavó preliminarmente un reactor de 100 litros con 75 litros de una solución al 1% en peso de hidróxido de

5 tetrapropilamonio (TPA-OH) en agua desmineralizada, manteniendo el líquido en agitación durante 6 horas a 120 °C. Se descarga la solución de lavado y se introducen 23,5 litros de agua desmineralizada, 19,6 kg de una solución acuosa al 14,4% en peso de TPA-OH (13,8 moles) y 600 g de triisopropóxido de aluminio (2,94 moles). Se calienta la mezcla a 60 °C y se mantiene en agitación a esta temperatura durante 1 hora, para obtener una solución transparente. Después se lleva la temperatura de la solución a 90 °C y se añaden rápidamente 31,1 kg de silicato de tetraetilo (149 moles). Se cierra el reactor y se regula la velocidad de agitación a aproximadamente 1,2 m/s, manteniendo la mezcla en agitación durante tres horas, a una temperatura en el intervalo de 80 a 90 °C, con control regulado por termostato para eliminar el calor producido por la reacción de hidrólisis. La presión en el reactor se eleva hasta aproximadamente 0,2 MPa manométricos. Al final se descarga la mezcla de reacción y se enfría hasta la temperatura ambiente, obteniendo un gel homogéneo y relativamente fluido (viscosidad 0,011 Pa·s) que tiene las siguientes relaciones molares de composición:

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

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

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

15 (ii) Preparación del producto extruido

En un mezclador de reja de arado de 10 litros, mantenido a una velocidad de agitación de 70-80 revoluciones por minuto, se cargan 1.150 g de alúmina (VERSAL 150), previamente secada durante 3 horas en aire a 150 °C, y 190 g de metilcelulosa. Después se añaden, en el transcurso de un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos, 5 kg del gel de silicoalúmina preparado como se ha descrito más arriba, se deja reposar durante aproximadamente 20 horas y se mantiene la mezcla en agitación durante aproximadamente 1 hora. Se añaden 6 g de ácido acético glacial y se lleva a aproximadamente 60 °C la temperatura del mezclador, continuando la agitación hasta obtener una pasta homogénea, que tiene la consistencia deseada para la extrusión posterior.

La pasta homogénea obtenida como se ha descrito en lo que antecede se carga en una extrusora de tipo HUTT, se extruye y se corta en pellas cilíndricas del tamaño deseado (aproximadamente 2 x 4 mm). Se deja reposar el producto durante aproximadamente 6-8 horas y luego 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.

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

30 (iii) Impregnación del soporte con platino

Se añaden gota a gota 12,1 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,6 M que contiene 4,5 g/l de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, 0,133 mmoles), con agitación lenta, a un recipiente de vidrio que contiene 10 g del sólido poroso preparado como se ha descrito más arriba. Se mantiene la mezcla así obtenida en agitación durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego se evapora el agua a 60 °C en una corriente de aire, en el transcurso de un período de aproximadamente 1 hora. Después se seca el sólido obtenido, manteniéndolo a 150 °C durante dos horas, y se calcina calentando en una mufla, en una corriente de aire, desde la temperatura ambiente hasta 500 °C en el transcurso de un período de tres horas. Al final se obtiene un catalizador soportado que se utiliza en el paso de hidroisomerización descrito en el Ejemplo 3 siguiente, que tiene las siguientes características:

59,8% en peso de silicoalúmina amorfa (relación molar SiO₂/Al₂O₃ = 102)

39,9% en peso de alúmina (pseudoboehmita)

0,3% en peso de platino.

volumen de poros: 0,6 ml/g

superficie BET: 600 m²/g

resistencia al aplastamiento: 10 kg/cm (radial); 90 kg/cm² (axial)

45 Ejemplo 2 - Paso de hidrodeseoxigenación (HDO)

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

Se alimenta el aceite vegetal al primer paso 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 realiza in situ utilizando gasóleo que contiene disulfuro de dimetilo (DMDS) en una concentración que varía progresivamente de 3 a 9% en peso, a una temperatura progresivamente dentro del intervalo de 230 a 370 °C y a

una presión de 70 bares, con una proporción H₂/gasóleo de 1.300 NI/l y una 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.

El material de alimentación y el hidrógeno fluyen hacia el reactor en modo descendente.

5 Las condiciones de trabajo utilizadas son las siguientes:

- Temperatura: 320-350 °C
- LHSV: 1 hora⁻¹
- Presión: 35 bares
- H₂/gasóleo: 1.500 NI/l

10

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 (mg de KOH/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

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

En un separador gas/líquido se separa el producto efluente respecto de la fracción gaseosa que consiste en H₂, CO/CO₂ e hidrocarburos ligeros consistentes casi por completo en C₃H₈.

15 Una vez separada el agua, el producto líquido resulta estar compuesto de n-parafinas, cuyas características y distribución se indican en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

densidad (g/ml)	0,7861
carbono (% p/p)	84,8
hidrógeno (% p/p)	14,9
nitrógeno (ppm)	<1
azufre (ppm)	<3
oxígeno (calculado por diferencia, %)	0,3
H ₂ O (tras anhidricación, ppm)	20
total de aromáticos (%)	<1
punto de enturbiamiento	23,3
Destilación simulada (ASTM D2887)	
punto inicial, °C	265
2%	273
5%	275
10%	291
50%	314
90%	331
95%	332
98%	391
punto final, °C	465
Distribución de las parafinas (%)	
total de n-parafinas	95,6
total de isoparafinas	4,4

5 Parte del producto así obtenido se utiliza como componente (B) en el Ejemplo 4 para preparar composiciones de hidrocarburo según la presente invención, mientras que la parte restante se utiliza en el siguiente paso de hidroisomerización.

Ejemplo 3 - Paso de hidroisomerización

Parte del producto obtenido en el paso de desoxigenación descrito en el Ejemplo 2, que contiene 100 ppm de H₂O residual, se trata en equicorriente con hidrógeno en presencia del catalizador de Pt/MSA preparado en el Ejemplo 1 precedente.

En la Tabla 3 se indican las condiciones de trabajo utilizadas.

Tabla 3

temperatura	320-360 °C
LHSV	2 horas ⁻¹
presión	35 bares
H ₂ /HC	1.000 NI/I

5 El producto efluente del reactor de hidroisomerización se compone de una fase gaseosa y una fase líquida, se separan las dos fases en un separador gas-líquido, y la fase gaseosa, analizada mediante CG, consiste en parafinas ligeras C₃/C₄ (LPG), mientras que la fase líquida separada, que contiene parafinas con un número de átomos de carbono en el intervalo de 5 a 22, se analiza mediante CG para evaluar el grado de isomerización que, en estas condiciones de trabajo, es del 79%, y se utiliza para estimar la curva de destilación.

10 Después se envía el producto de hidrocarburo a una columna de destilación para separar la fracción de gasolina (12,7%) de la fracción diésel (87,3%). Se caracterizó esta última fracción, que contenía parafinas con un número de átomos de carbono de 12 a 22, y en la Tabla 4 siguiente se indican sus principales propiedades:

Tabla 4

densidad, g/cm ³	ASTM D 4052-96	0,7795
azufre, ppm	ISO 20846	<3
punto de enturbiamiento, °C	ASTM D2500-05	-7,8
índice de cetano	ENI ISO 5165	>76
total de aromáticos, %		<1
isoparafinas, %		81,1
n-parafinas, %		18,9
Destilación (ASTM D86)		
5%, °C		219
10%, °C		240
50%, °C		284
90%, °C		293
95%, °C		295

15 La fracción así obtenida se utiliza en el Ejemplo 5 siguiente, como componente (B), para preparar composiciones de hidrocarburo según el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 4

La Tabla 5 indica las características de los componentes utilizados para preparar composiciones de hidrocarburo

según el procedimiento de la presente invención.

En particular, el término "desulfurado" (A) se refiere a un gasóleo de origen mineral desulfurado (S <10 ppm).

5 Por lo que respecta a los componentes del tipo A1, la expresión "HCN des." se refiere a gasolina pesada FCC sometida a un tratamiento de desulfuración, mientras que la expresión "reformado pesado" se refiere al corte de 160 °C+ de una gasolina de reformado catalítico.

Para el componente B se utilizan el producto obtenido en el Ejemplo 2 (desoxigenado) y el producto obtenido en el Ejemplo 3 (desoxigenado e isomerizado).

Tabla 5

		A	A1	A1	B	B
		desulfur.	HCN des.	reformado pesado	desoxig.	desoxig. e isomer.
dens.	kg/m ³	833,8	869,8	890,6	786,1	779,5
V40	cSt	2,6	1,1	1,1	3,75	2,79
Cp	°C	-5,1	<-32	<-32	23,3	-7,8
Cfpp	°C	-11,0	<-32	<-32		-10
FP	°C	66,0	49	48	160	74
IQT		49,2				
Cl4		51,5	20,1	9,4		92,6
poli A	% en peso	3,4	10,6	7,8	<0,1	<0,1

10 La Tabla 6 indica las características de una mezcla comparativa (primera columna) consistente en un componente que contiene el componente de gasóleo y el componente biológico derivado de la desoxigenación del Ejemplo 2 en una proporción 1:1 en volumen, y las características de dos mezclas según la invención en las cuales se mantiene la proporción 1:1 en volumen entre el componente de gasóleo y el componente biológico, y se añade una cantidad alícuota, igual al 20% en volumen, de un componente de gasolina (segunda columna: gasolina HCN des.; tercera columna: gasolina de reformado pesado). La presencia de esta cantidad alícuota de gasolina permite alcanzar la especificación de densidad de referencia europea (mínimo 820 kg/m³), con una mejora en las propiedades en frío y la estabilidad de la mezcla frente a la oxidación, como se evidencia al comparar los valores de los parámetros de punto de enturbiamiento, CFPP y Rancimat.

15

Tabla 6

	% en volumen		
desulfurado	50	40	40
HCN des.		20	
reformado pesado			20
desoxigenado	50	40	40
desox. e isom.			

	% en peso		
desulfurado	51,5	40,6	40,4
HCN des.		21,2	
reformado pesado			21,6
desoxigenado	48,5	38,3	38,1
desox. e isom.			
	calidad de la mezcla		
dens. (kg/m ³)	809,9	821,2	826,1
V40 (cSt)	3,08	2,41	2,37
Cp (°C)	9	3,9	3,5
Cfpp (°C)	6	-1	1
FP (°C)	81	70	68
IQT	73	60	
CI4	73	60	
Rancimat (horas)	73	>125	
poli A (% en peso)	1,8	3,6	3,1

En las tablas precedentes, V40 es la viscosidad determinada a 40 °C; FP es el punto de destello; IQT es el comprobador de calidad de ignición, CI4 es el índice de cetano con 4 variables, poli A son los poliaromáticos.

Ejemplo 5

- 5 La Tabla 7 indica las características de una mezcla comparativa (primera columna) compuesta por un componente que contiene el componente de gasóleo y el componente biológico derivado de la desoxigenación e isomerización según el Ejemplo 3, en una proporción 1:1 en volumen, y las características de dos mezclas según la invención, en las cuales se mantiene la proporción 1:1 en volumen entre el componente de gasóleo y el componente biológico, y se añade una cantidad alícuota, igual a 20% en volumen, de un componente de gasolina (segunda columna: gasolina HCN des.; tercera columna: gasolina de reformado pesado). La presencia de esta cantidad alícuota de gasolina permite alcanzar la especificación de densidad de referencia europea (mínimo 820 kg/m³), con una mejora en las propiedades en frío y la estabilidad de la mezcla frente a la oxidación, como se evidencia de una comparación de los parámetros de punto de enturbiamiento, CFPP y Rancimat.
- 10

Tabla 7

% en volumen

desulfurado	50	40	40
HCN des. fondo		20	
ref. fondo			20
desoxigenado			
desox. e isom.	50	40	40

% en peso

desulfurado	51,7	40,7	40,5
HCN des. fondo		21,2	
reformado fondo			21,6
desoxigenado	48,3	38,1	37,9
desox. e isom.			

dens. (kg/m ³)	806,8	819,3	823,0
V40 (cSt)	2,68	2,16	2,0
Cp (°C)	-10,9	-15	-15,8
Cfpp (°C)	-14	-17	-18,0
FP (°C)	69	64	62
IQT	64	54	52
CI4	69	57	55
poli A (% en peso)	1,8	3,6	3,1

5 En la tabla precedente, V40 es la viscosidad determinada a 40 °C; FP es el punto de destello; IQT es el comprobador de calidad de ignición, CI4 es el índice de cetano con 4 variables, poli A son los poliaromáticos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición de hidrocarburo que comprende mezclar:
 - un componente (A) de gasóleo, en una cantidad de 20 a 95% en peso, que se deriva de la mezcladura de destilados medios que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 180 a 380 °C;
- 5 - un componente (A1) de gasolina, en una cantidad de 1 a 40% en peso, caracterizado por una T95 (norma ASTM D86) inferior a 250 °C, que tiene una densidad en el intervalo de 855 a 910 kg/m³;
 - un componente (B) de hidrocarburo de origen biológico, en una cantidad de 4 a 60% en peso,
 en donde dicho componente (B) de hidrocarburo de origen biológico se obtiene partiendo de una mezcla (C) de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres,
- 10 mediante un procedimiento que comprende:
 - 1) paso de hidrodesoxigenación de la mezcla de origen biológico, y
 - 2) posiblemente un paso de hidroisomerización de la mezcla resultante del paso (1),
 en donde dicha composición de hidrocarburo se caracteriza por una mejora en el CFPP que varía de 0,2 a 5 °C en relación con la concentración de dicho componente (A1) de gasolina, y una mejora en el punto de enturbiamiento de
- 15 0,2 a 5 °C en relación con la concentración de dicho componente (A1) de gasolina, con respecto a la composición que no contiene dicho componente (A1) de gasolina; y en donde dicho componente de hidrocarburo de origen biológico así obtenido tiene una densidad en el intervalo de 750 a 800 kg/m³, una viscosidad en el intervalo de 2,00 a 4,00 cSt, un punto de enturbiamiento en el intervalo de -20 a +5 °C, un contenido de azufre inferior a 3 mg/kg, un contenido de nitrógeno inferior a 3 mg/kg, una acidez inferior a 0,1 mg de KOH/g, un intervalo de ebullición de 240 a
- 20 300 °C, expresado como punto de ebullición de 10% en volumen y de 90% en volumen en la norma ASTM D86, abarcando el CFPP del componente (B) de origen biológico preferiblemente de -25 a +5 °C.
 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde los destilados medios son gasóleos de destilación primaria, gasóleos de destilación al vacío, gasóleos de craqueo térmico o catalítico, carburantes de un proceso Fischer-Tropsch o carburantes de origen sintético.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el gasóleo de craqueo catalítico es un corte de gasóleo desulfurado procedente de craqueo catalítico en lecho fluido (aceite de ciclo ligero (LCO)).
 4. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde los cortes utilizados en el componente diésel han sido sometidos a un tratamiento de hidrogenación.
 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la gasolina se caracteriza por una T95 inferior a 240 °C.
- 30 6. El procedimiento según la reivindicación 1 o 5, en donde el componente de gasolina tiene un cp (punto de enturbiamiento) inferior a -40 °C.
 7. El procedimiento según la reivindicación 1, 5 o 6, en donde el componente de gasolina tiene un contenido de compuestos aromáticos superior a 50% en peso con respecto al peso total de la gasolina.
- 35 8. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde la gasolina utilizada se selecciona de gasolinas que se derivan de procesos catalíticos, gasolinas que se derivan de procesos de reformado, y mezclas de las mismas.
 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la gasolina se deriva de procesos de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).
- 40 10. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en donde se utilizan gasolinas pesadas procedentes de FCC, tal cuales o desulfuradas, gasolinas pesadas procedentes de reformado, o mezclas de las mismas.
 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde a dicha composición de hidrocarburo se añaden aditivos para flujo en frío, detergentes, aditivos que mejoran la lubricidad, agentes antiespuma, mejoradores del índice de cetano, agentes antióxido, antioxidantes, agentes antidesgaste, mejoradores de la conductividad.
- 45 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde las mezclas (C) de origen biológico son mezclas de origen vegetal o animal.
 13. El procedimiento según la reivindicación 1 o 12, en donde los ésteres de ácidos grasos contenidos en las mezclas (C) son triglicéridos de ácidos grasos, en donde la cadena de hidrocarburo del ácido graso contiene de 12 a 24 átomos de carbono y está mono- o poliinsaturada.
 14. El procedimiento según la reivindicación 1, 12 o 13, en donde la mezcla de origen biológico se selecciona de

aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o sus mezclas.

- 5 15. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla (C) de origen biológico se selecciona de aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de mostaza, aceite de coco, aceite de Jatropha, aceite de Virola, aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (aceite de tall), tocino, manteca, sebo, grasas lácteas, aceites reciclados o grasas de la industria alimentaria, tanto de origen animal como vegetal, aceites vegetales o grasas derivadas de plantas seleccionadas mediante manipulación genética, o mezclas de ello.
- 10 16. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente (B) de origen biológico se obtiene mediante un procedimiento que comprende un paso de hidrogenación y opcionalmente un paso de isomerización, en donde en el paso de hidrogenación se hidrogena con hidrógeno la mezcla (C) de origen biológico, en presencia de un catalizador de hidrogenación.
17. El procedimiento según la reivindicación 16, en donde los catalizadores contienen un soporte y uno o varios metales seleccionados de metales del grupo VIII y metales del grupo VIB.
- 15 18. El procedimiento según la reivindicación 17, en donde el metal o los metales se seleccionan de Pd, Pt, Ni o de los pares de metales Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W.
19. El procedimiento según la reivindicación 18, en donde se sulfuran previamente los catalizadores del tipo Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W.
- 20 20. El procedimiento según la reivindicación 16, en donde el paso de hidrogenación se lleva a cabo a una presión que varía de 25 a 70 bares y a una temperatura en el intervalo de 240 a 450 °C.
21. El procedimiento según la reivindicación 20, en donde el paso de hidrogenación se lleva a cabo a una presión que varía de 30 a 50 bares y a una temperatura en el intervalo de 270 a 430 °C.
- 25 22. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde antes del paso de hidrogenación, se trata la carga de origen biológico para eliminar el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos por medio de adsorción o lavados suavemente ácidos.
23. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente (B) de origen biológico se obtiene mediante un procedimiento que comprende un paso de hidrogenación y un paso de isomerización, en donde el paso de isomerización se efectúa en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidroisomerización.
- 30 24. El procedimiento según la reivindicación 23, en donde el catalizador se selecciona de catalizadores que contienen zeolitas y/o metales del grupo VIII, y un soporte.
25. El procedimiento según la reivindicación 1 o 24, en donde en el paso de hidroisomerización se utiliza una composición catalítica que comprende:
- 35 a) un soporte de naturaleza ácida que comprende una silicoalúmina micromesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 30 a 500, una superficie específica superior a 500 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,
- b) un componente metálico que comprende uno o varios metales del grupo VIII, posiblemente mezclados con uno o varios metales del grupo VIB.
- 40 26. El procedimiento según la reivindicación 25, en donde el soporte (a) de naturaleza ácida de la composición catalítica utilizada en el paso de hidroisomerización comprende una silicoalúmina que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 50 a 300.
27. El procedimiento según la reivindicación 25, en donde el soporte (a) de naturaleza ácida de la composición catalítica utilizada en el paso de hidroisomerización comprende una silicoalúmina que tiene una porosidad en el intervalo de 0,3 a 0,6 ml/g .
- 45 28. El procedimiento según la reivindicación 25, en donde el metal o los metales del grupo VIII se seleccionan de Pt, Pd, Ni y Co.
29. El procedimiento según la reivindicación 1, 23 o 25, en donde el paso de hidroisomerización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 250 a 450 °C y a una presión en el intervalo de 25 a 70 bares.
- 50 30. El procedimiento según la reivindicación 29, en donde el paso de hidroisomerización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 280 a 380 °C y a una presión en el intervalo de 30 a 50 bares.

31. El procedimiento según la reivindicación 1, 23, 25 o 29, en donde el paso de hidroisomerización se lleva a cabo con una LHSV en el intervalo de 0,5 a 2 horas⁻¹ y con una proporción H₂/HC en el intervalo de 200 a 1.000 NI/l.

32. Uso de la composición obtenida del procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes como carburante diésel para motores o como combustible para calefacción.