

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 151**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2009 PCT/IB2009/007158**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10046746**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2009 E 09759987 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2356197**

54 Título: **Proceso para la producción de una composición de hidrocarburos útil como carburante y combustible obtenida a partir de componentes de aceite y un componente biológico**

30 Prioridad:

22.10.2008 IT MI20081868

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

10.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALDIRAGHI, FRANCO;
GUANZIROLI, SILVIA;
FARACI, GIOVANNI y
RISPOLI, GIACOMO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 741 151 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de una composición de hidrocarburos útil como carburante y combustible obtenida a partir de componentes de aceite y un componente biológico

5 La invención se refiere a un proceso para preparar una composición de hidrocarburos, que puede usarse como carburante y/o combustible obtenida por medio de un proceso que comprende someter a un componente de gasóleo, un componente de gasolina y un componente de origen biológico a hidrotratamiento. En particular, el componente de hidrocarburo se obtiene sometiendo una mezcla que contiene un componente de gasóleo, un
10 componente de gasolina y un componente de origen biológico a hidrotratamiento. Los componentes pueden mezclarse entre sí antes de ser sometidos al hidrotratamiento, o la mezcla puede efectuarse durante el propio hidrotratamiento.

15 Se conoce la adición de ésteres alquílicos de ácidos grasos a composiciones de carburante diésel para reducir el impacto ambiental derivado del uso de carburantes convencionales de origen petrolífero. La adición de estos compuestos de origen biológico, sin embargo, puede causar un deterioro en la calidad de la mezcla resultante, debido al hecho de que estos compuestos crean problemas de inestabilidad relacionados con la presencia de insaturaciones además de un contenido energético reducido por unidad de masa unidad y también problemas relacionados con el arrastre del agua, debido a su naturaleza hidrófila y el ensuciamiento, con un efecto
20 potencialmente negativo en los motores diésel actuales y en los sistemas de distribución de carburante y combustible en general.

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

25 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 que producen hidrocarburos que posiblemente se isomericen posteriormente,
b) de 0 a 20 % en volumen de un componente oxigenado, mezclándose ambos componentes (a) y (b) con un
30 componente diésel. El componente (a) se usa preferiblemente en la forma que ha sufrido isomerización y de los ejemplos son necesarias altas cantidades de dicho componente isomerizado (a), del 30 al 60 %, para obtener variaciones significativas en el índice de cetano.

35 La solicitud de patente EP 1693432 describe un proceso 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).

La solicitud de patente WO 2007/003709 describe un proceso para la preparación de mezclas de hidrocarburos dentro de la gama del diésel, que comprende someter una materia prima de origen biológico que contiene más del 5 % de ácidos grasos libres y un agente de dilución seleccionado de hidrocarburos de origen biológico o no biológico, en particular preferiblemente un producto reciclado del mismo proceso, a una primera etapa de hidrotratamiento y a una segunda etapa de isomerización.

40 La solicitud de patente WO2008/058664 describe un proceso para producir fracciones de hidrocarburos que se pueden usar como carburante diésel a partir de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres, por medio de un proceso que comprende las siguientes etapas:

45 1) hidrodeshidrogenación de la mezcla de origen biológico;
2) hidroisomerización de la mezcla resultante de la etapa (1), después de un posible tratamiento de purificación, efectuándose dicha hidroisomerización en presencia de un sistema catalítico que comprende:
50 a) un vehículo de naturaleza ácida que comprende una silico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie superior a 500 m^2/g , un volumen de poros que varía de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro medio de poro inferior a 40,
55 b) un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.

La solicitud de patente WO2008/113492 describe una composición de hidrocarburos que contiene un componente de aceite (A) y un componente de origen biológico (B), en la que dicho componente (B) está presente en una cantidad que alcanza hasta el 75 % v/v con respecto a la composición total, y en la que dicho componente (B) se prepara a partir de una mezcla de origen biológico (C) que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres, por medio de un proceso que comprende las siguientes etapas:

60 1) hidrodeshidrogenación de la mezcla de origen biológico (C);
2) hidroisomerización de la mezcla resultante de la etapa (1), después de la posible separación del flujo de agua y gas.
65

El documento MI2008A001641 describe una composición de hidrocarburos, que se puede usar como carburante y/o combustible, obtenida por medio de un proceso que comprende una etapa de hidrodesoxigenación de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con cantidades de ácidos grasos libres, y una etapa de mezcla con un componente de origen petrolífero, efectuándose dicha etapa de mezcla opcionalmente antes o después de la etapa de hidrodesoxigenación. El documento FR 2 910 485 describe un proceso de hidroconversión.

Se ha encontrado ahora un proceso para preparar composiciones de hidrocarburos, que se pueden usar como carburante y/o combustible, que comprende someter a un hidrot ratamiento un componente de gasóleo, un componente de gasolina y un componente de origen biológico. En particular, estas composiciones se obtienen por medio de un proceso que comprende someter una mezcla que contiene un componente de gasóleo, un componente de gasolina y un componente de origen biológico a hidrot ratamiento. Los componentes pueden mezclarse entre sí antes de ser sometidos al hidrot ratamiento, o la mezcla puede efectuarse en el reactor de hidrot ratamiento durante el mismo proceso de hidrot ratamiento.

Estas composiciones tienen características mejoradas en términos de propiedades de baja temperatura y excelentes características con respecto al número y densidad de cetano. El contenido de compuestos aromáticos y, en particular, compuestos poli-aromáticos, es extremadamente bajo. El uso del componente de gasolina en la preparación de las composiciones de hidrocarburo de la presente invención proporciona estas características de densidad de las composiciones dentro de los límites de especificación mínimos, como por ejemplo cuando se utilizan gasóleos ligeros, por ejemplo, destilados primarios, como componente de gasóleo y se adopta una concentración alta de componente biológico, por ejemplo, una concentración superior al 20 % p/p con respecto a la mezcla total sometida a hidrot ratamiento. La formulación particular de la composición de la presente invención proporciona, por lo tanto, la ventaja considerable de permitir la introducción de una cantidad relativamente alta de componente biológico, es decir, un componente que se deriva de una fuente renovable y también explotar posibles excedentes de gasolina como componente de gasóleo.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un proceso de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

Las composiciones así obtenidas pueden usarse directamente como carburante diésel para motores y también como gasóleo para calefacción.

De acuerdo con un modo operativo de la presente invención, los componentes se mezclan entre sí y la mezcla resultante se introduce en el reactor de hidrot ratamiento. De acuerdo con otro modo de operación de la invención, la mezcla de los componentes puede efectuarse dentro del mismo reactor de hidrot ratamiento, introduciendo el gasóleo, la gasolina y el componente biológico por separado, en la cabeza del reactor y/o en varios puntos del reactor, por ejemplo entre los lechos catalíticos o, en el caso de reactores en serie, entre los propios reactores.

Un aspecto preferido es introducir el componente de gasóleo y el componente de gasolina en la cabeza del reactor y el componente de origen biológico en diferentes puntos del reactor, por ejemplo, entre los lechos catalíticos o entre reactores en serie.

También es posible operar en modo mixto, es decir, introduciendo una mezcla que consiste en dos componentes, o los tres componentes, a la cabeza del reactor, y parte del componente (A) y/o parte del componente (A1), y/o parte del componente (B), y/o mezclas de los mismos, por separado, en diferentes puntos del reactor.

La composición de hidrocarburos (C) obtenida por el proceso de acuerdo con la presente invención se caracteriza por excelentes propiedades de cetano y densidad. El índice de cetano es superior a 50 y la densidad está dentro del intervalo de 820-845 Kg/m³. El contenido de compuestos poli-aromáticos es inferior al 1 % en peso con respecto al peso total de la composición de hidrocarburos (C), el contenido total de compuestos aromáticos es inferior al 20 % en peso con respecto al peso total de la composición de hidrocarburos (C).

La mezcla que se somete al proceso de hidrot ratamiento, independientemente de si se prepara antes o en el reactor de hidrot ratamiento durante el hidrot ratamiento mismo, contiene gasoil en una cantidad que varía del 20 al 95 % p/p, gasolina en una cantidad que varía del 1 al 40 % p/p, el componente biológico en una cantidad que va del 4 al 60 % p/p, refiriéndose todos los porcentajes al peso total de la suma de los componentes. Preferiblemente, la mezcla que se somete a hidrot ratamiento, independientemente de si se prepara antes o durante el hidrot ratamiento, contiene gasóleo en una cantidad que varía de 40 y 80 % p/p, gasolina en una cantidad que varía del 1 al 40 % p/p, el componente biológico en una cantidad que varía del 20 al 60 % p/p, refiriéndose todos los porcentajes al peso total de la suma de los componentes.

Otros posibles aditivos presentes en la composición final se introducen después de la etapa de hidrot ratamiento.

Los componentes de un origen biológico (B) utilizados en la presente invención son mezclas que contienen ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres. Dichas mezclas (B) pueden ser de origen vegetal o animal. Generalmente, los ésteres de ácidos grasos contenidos en dichas mezclas (B) son triglicéridos de

ES 2 741 151 T3

ácidos grasos, en los que la cadena de hidrocarburo del ácido graso puede contener de 12 a 24 átomos de carbono y puede ser mono o poliinsaturada. Los componentes de origen biológico (B) pueden seleccionarse entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas vegetales pueden ser girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, cacahuete, ricino, mostaza, coco, jatrofa, aceites de virola, aceites de algas, aceites grasos contenidos en la madera de pino ("tall oil"), o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas animales pueden seleccionarse a partir de manteca de cerdo, sebo, grasas de leche y mezclas de los mismos. 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 derivar de plantas seleccionadas mediante ingeniería genética.

En lo que respecta al componente de gasóleo (A), se pueden utilizar perfectamente gasóleos de procesos de destilación primaria y de conversión. En particular, se pueden utilizar perfectamente el aceite de ciclo ligero (LCO), los gasóleos de la conversión térmica y los gasóleos de la conversión de residuos, en particular por medio de lecho fijo, lecho ebulente y procesos de suspensión.

Los componentes derivados de la mezcla de estos cortes de diésel también son adecuados como componentes de tipo A.

El contenido de azufre del componente tipo A es preferiblemente inferior al 3 % en peso.

En lo que respecta al componente de gasolina (A1), se utilizan gasolinas caracterizadas por un T95 (ASTM D86) no superior a 240 °C, donde T95 se refiere a la temperatura a la que se destila el 95 % en volumen de gasolina. Se usan gasolinas con un T95 inferior a 240 °C, con una densidad que varía del 855 al 910 kg/m³. Dichas gasolinas tienen un p.e. (punto de enturbiamiento, correspondiente a un punto de enturbiamiento medido según el método EN23015) inferior a -40 °C. Dichas gasolinas tienen un contenido de compuestos aromáticos superior al 50 % en peso con respecto al peso total de la gasolina. Las gasolinas que se pueden usar perfectamente son aquellas derivadas de procesos catalíticos, preferiblemente derivadas de procesos de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), procesos de reformado y mezclas de los mismos. En particular, se usan gasolinas de HCN, es decir, gasolinas pesadas de FCC como tales o desulfuradas, y, por lo tanto, se usan gasolinas llamadas *Heavy Reformed*, es decir, gasolinas pesadas de reformado, o mezclas de las mismas.

Las mezclas particularmente preferidas para someterse a hidrot ratamiento, independientemente de si se preparan antes o durante el hidrot ratamiento mismo, son aquellas en las que el componente (A) es LCO, preferiblemente en una cantidad que varía del 30 al 70 % p/p, el componente (A1) es una gasolina HCN o una gasolina pesada reformada, preferiblemente en una cantidad que varía del 1 al 20 % p/p, y el componente de origen biológico está preferiblemente en una cantidad que varía del 20 al 50 % p/p, refiriéndose todos los porcentajes al peso de la suma de los componentes.

La composición también puede contener aditivos para mejorar el comportamiento a baja temperatura, detergentes, aditivos para mejorar la lubricidad, agentes antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, agentes anticorrosión, antioxidantes, agentes antidesgaste, productos antiestáticos. La concentración de cada uno de estos aditivos es preferiblemente no superior al 2 % en peso.

El hidrot ratamiento de los componentes (A), (A1) y (B) se puede realizar en presencia de hidrógeno con todos los métodos y catalizadores conocidos por los expertos en el campo. De acuerdo con un aspecto preferido, el hidrot ratamiento se puede llevar a cabo de acuerdo con lo que se describe en la solicitud de patente WO 2008/058664 en relación con la etapa de hidrodeshidrogenación. Durante el hidrot ratamiento, pueden tener lugar diversas transformaciones, entre las que se encuentran la hidrogenación de los dobles enlaces presentes, en particular los presentes en las cadenas éster de los triglicéridos, el craqueo de la estructura de los triglicéridos, la desoxigenación por medio de la descarboxilación y también la hidrogenación con la formación de agua y desulfuración a través de la transformación del azufre presente a H₂S.

Los catalizadores utilizados son todos los catalizadores de hidrogenación e hidrot ratamiento que contienen uno o más metales seleccionados de metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) y el grupo VIB (Cr, Mo, W) adecuadamente soportado. Los vehículos adecuados para este propósito están compuestos por uno o más óxidos metálicos, preferiblemente alúmina, sílice, titania, zirconia o mezclas de los mismos. Las zeolitas y los óxidos mixtos son adecuados como vehículos, en particular silico-alúminas del tipo MSA, donde MSA es una silico-alúmina que tiene características particulares, descritas en los documentos EP340868, EP659478, EP812804.

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

El metal del grupo VIII se puede usar perfectamente en una cantidad que varía del 0,1 al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica. El metal del grupo VIB se puede usar perfectamente en una cantidad que varía del 1 al 50 %, incluso más preferiblemente en una cantidad que varía del 5 al 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, estando dicho metal en forma de óxido.

Estos catalizadores se preparan generalmente por medio de la impregnación del vehículo de óxido con una solución de una sal adecuada del metal o metales. Se pueden utilizar todas las técnicas conocidas por los expertos en la materia. Por ejemplo, el vehículo puede humedecerse con una solución acuosa del metal del grupo VIII, operando a temperatura ambiente y con un pH que varía de 1 a 4. La solución acuosa tiene preferiblemente una concentración de metal expresada como g/l que varía de 0,2 a 2,0. La impregnación es seguida por un tratamiento térmico en una atmósfera adecuada para descomponer el precursor de sal y obtener el metal soportado. El producto resultante se puede secar, por ejemplo, preferiblemente al aire, a temperatura ambiente, y se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 200 a 600 °C. También es posible proceder con impregnaciones posteriores para alcanzar el nivel deseado de carga de metal y también para diferenciar su soporte, en el caso de más de un metal.

La técnica de intercambio iónico también puede utilizarse perfectamente: en este caso, el vehículo se suspende en una solución acuosa de un complejo o sal metálica, operando a temperatura ambiente y un pH de 6 a 10. Después del intercambio, el sólido se separa, se lava con agua, se seca y se trata térmicamente en una atmósfera inerte u oxidante, a una temperatura que varía de 200 a 600 °C.

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

Cuando el catalizador contiene un metal del grupo VIII y un metal del grupo VIB, el vehículo puede humedecerse con una solución acuosa del grupo VIB, operando a temperatura ambiente. Después de la impregnación, el sólido se seca y luego se efectúa una impregnación con una solución acuosa de un compuesto de un metal del grupo VIII. El sólido se seca luego y se trata en una atmósfera oxidante, a una temperatura que varía de 200 a 600 °C. Como alternativa, se puede adoptar una única solución que contenga ambos metales.

Los procesos para la producción de estos catalizadores son también bien conocidos, en lugar de por impregnación, por precipitación del precursor metálico de una solución salina del mismo metal en el vehículo, o por coprecipitación de los diversos componentes del catalizador, es decir, del metal y del soporte. También se pueden usarse perfectamente composiciones catalíticas tales como Ni-Mo-P sobre zeolita, en las que el fósforo puede introducirse por impregnación, por ejemplo, y Pd/zeolita. Los catalizadores adecuados que pueden usarse se describen, 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. Gruia, Hydrocracking Science and Technology, Marcel Dekker N.Y. 1996, capítulos 4 y 5.

Los catalizadores del tipo Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W preferiblemente se someten previamente a sulfuración. El procedimiento de pre-sulfuración se efectúa de acuerdo con las técnicas conocidas.

La reacción de hidrotreatment se lleva a cabo en una zona de reacción que comprende uno o más lechos catalíticos, estos lechos pueden contener los mismos o diferentes catalizadores de hidrotreatment. Es posible operar en uno o más reactores. De acuerdo con un aspecto preferido, la reacción se lleva a cabo en un reactor típico de hidrotreatment de lecho fijo. La corriente de hidrógeno y la materia prima pueden enviarse en equicorriente o en contracorriente. El reactor puede tener lechos catalíticos adiabáticos en un número mayor o igual a 2. Como esta es una reacción exotérmica, con la producción de calor, habrá un aumento de temperatura en cada lecho catalítico. Cuando tiene lugar la alimentación, entre un lecho catalítico y otro, una corriente de hidrógeno y/o materia prima líquida y/o al menos parte de uno o más de los componentes (A), (A1) y (B), y/o producto, a una cierta temperatura, es posible obtener un perfil de temperatura constante o creciente. Este modo de funcionamiento normalmente se indica como "alimentación dividida". Para una mejor regulación del perfil térmico en el reactor con capas adiabáticas, el propio reactor puede funcionar con la recirculación de una parte de los efluentes, de acuerdo con la tipología conocida como reactor de reciclaje. La función del reciclaje es diluir la materia prima fresca en el reactor, limitando así los picos térmicos debido a la exotermia de la reacción. La proporción de reciclaje, es decir, la cantidad de fracción recirculada con respecto a la materia prima fresca puede variar de 0,5 a 5 p/p.

El hidrotreatment se lleva a cabo a una presión que varía de 50 a 100 bar, preferiblemente de 70 a 100 bar, y a una temperatura que varía de 320 a 420 °C, preferiblemente de 340 a 380 °C. Se opera con una LHSV que varía de 0,5 a 2 horas⁻¹, incluso más preferiblemente de 0,5 a 1 hora⁻¹. La relación H_2 /materia prima varía de 200 a 1.000 NI/l, incluso más preferiblemente de 500 a 1.000 NI/l.

Antes de ser utilizado, el componente de origen biológico (B) puede tratarse adecuadamente para eliminar el contenido de metales alcalinos (por ejemplo, Na, K) y metales alcalinotérreos (por ejemplo, Ca), posiblemente contenidos en la materia prima. Este pretratamiento puede llevarse a cabo por adsorción en un material adecuado: pueden usarse por ejemplo las técnicas de percolación conocidas en una columna rellena con tierra ácida o arcillas, como por ejemplo montmorillonitas ácidas, bentonitas, esmectitas, sepiolitas. Para este fin, se pueden utilizar los productos disponibles en el mercado, como Filtrol, Tonsil, Bentolites H y L, SAT-1.

Como alternativa, pueden usarse 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.

5 Los efluentes del proceso de hidrot ratamiento se someten preferiblemente a un tratamiento de purificación que comprende una etapa de separación y una etapa de lavado. De acuerdo con este aspecto preferido, los efluentes del proceso de hidrot ratamiento se envían a un sistema de separación de gas-líquido. Se recupera una fase gaseosa, que consiste esencialmente en hidrógeno, agua posiblemente arrastrada, CO y CO₂ y parafinas ligeras (C₄⁻). También pueden estar presentes NH₃, PH₃ y H₂S en una cantidad que varía según la naturaleza de la materia prima. Después de la separación, la fase gaseosa se enfría y el agua (posiblemente con trazas de alcoholes y ácidos carboxílicos) y los hidrocarburos condensables se separan por condensación. La fase gaseosa restante se purifica para permitir el reciclaje de hidrógeno al proceso de hidrot ratamiento. Los métodos de la técnica conocida se adoptan para la purificación, mediante lavados cáusticos, por ejemplo con soluciones acuosas de NaOH o Ca(OH)₂, o mediante la conocida técnica de purificación con aminas (por ejemplo, MEA, mono-etanolamina, o DEA, dietanolamina). Al final de la purificación el CO₂, H₂S, PH₃ y NH₃ se eliminan y la fracción gaseosa así obtenida consiste esencialmente en H₂ con posibles trazas de CO. Con el fin de limitar la acumulación de CO en los gases reciclados, se puede eliminar lavando con cuproamoníaco o por metanación, según las tecnologías conocidas por los expertos en el campo.

20 La fase líquida separada en el sistema de separación consiste en una composición de hidrocarburos de acuerdo con la presente invención. Dependiendo de las condiciones operativas del separador, la fracción líquida puede contener cantidades variables de H₂O y compuestos oxigenados, como por ejemplo alcoholes y compuestos carbonílicos. El S residual puede ser inferior a 10 ppm.

25 Con el fin de describir la presente invención con más detalle, se proporcionan algunos ejemplos de la preparación y el uso de las composiciones, objeto de la presente invención, que sin embargo son puramente ilustrativos de aspectos particulares de la invención y de ninguna manera pueden considerarse como limitantes del alcance global de la invención.

30 Ejemplo 1

En este ejemplo, se usa un aceite de soja que tiene las características indicadas en la Tabla 1: en particular, con respecto a la composición, el contenido de ésteres de ácidos grasos se expresa como una descripción y porcentaje de los ácidos libres correspondientes; el contenido real de ácidos libres se expresa por medio de la acidez y corresponde a un porcentaje de ácidos grasos libres de 0,06 % en peso con respecto al peso total del aceite.

35 El aceite de soja se mezcla con un componente de LCO, como componente de tipo (A), y un componente de HCN desulfurado (des. HCN), como componente de tipo (A1) que tiene las características indicadas en la Tabla 2. Los componentes se mezclan en las proporciones de aceite de soja:LCO:HCN desulfurado de 40:40:20.

40 Tabla 1

	Aceite de soja refinado
Ácido palmítico % * (C16-0)	13,06
Ácido esteárico % * (C18-0)	0,84
Ácido oleico % * (C18-1)	27,09
Ácido linoleico % * (C18-2)	53,63
Ácido linolénico % * (C18-3)	5,11
Ácido araquídico (C20-0)	0,07
Acidez (mgKOH/g)	0,11
H ₂ O (ppm)	2200
Na (ppm)	0,3
K (ppm)	0,3
Ca (ppm)	0,3
Mg (ppm)	0,1
Al (ppm)	<0,1
P (ppm)	0,65
Fe (ppm)	<0,1

(continuación)

	Aceite de soja refinado
Cu (ppm)	<0,1
* El primer número entre paréntesis indica los átomos de carbono, el segundo las insaturaciones.	

Tabla 2

		LCO	HCN des,
Carbono	% p	88,8	
Hidrógeno	% p	9,9	
Densidad	Kg/m ³	950,5	877,1
Azufre	% p	0,78	0,04
Punto de enturbiamiento	°C		<-40
Mono-aromáticos	% p	13,4	66,7
Di-aromáticos	% p	60,6	13,8
Tri-aromáticos	% p	4,4	0,2
Poli-aromáticos	% p	65	14
Total de aromáticos	% p	78,4	80,7
Destilación			
p.e.i.	°C	165	188
5 %	°C	228	188
10 %	°C	244	189
30 %	°C	268	195
50 %	°C	285	202
70 %	°C	305	209
90 %	°C	331	225
95 %	°C	344	234
p.e.f.	°C	372	262

5 En la Tabla 2, p.e.i. significa el punto de ebullición inicial y p.e.f. punto de ebullición final.

10 La mezcla resultante de la mezcla de los tres componentes se alimenta con hidrógeno en equicorriente en presencia del catalizador de desulfuración comercial basado en NiMo/Al₂O sulfatado UOP UF210. La sulfuración del catalizador se efectúa in situ utilizando gasoil que contiene dimetilsulfuro (DMDS) en una concentración del 5 % en peso, a una temperatura que varía progresivamente de la temperatura ambiente a 320 °C, a una presión de 45 bar, con un relación H₂/gasoil de 200 y LHSV de 3 horas⁻¹. La materia prima y el hidrógeno fluyen en el reactor en modo descendente.

15 Las características de la materia prima resultante de la mezcla de los tres componentes se indican en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3

Carbono	%	84,4
Hidrógeno	%	10,5
Oxígeno	%	4,81
Densidad	Kg/m ³	924,7
S	%	0,29
N	ppm	248

Las condiciones de operación utilizadas para el hidrotreamiento son las siguientes:

ES 2 741 151 T3

- Temperatura: 380 °C
 - LHSV: 0,5 horas⁻¹
 - Presión: 100 bar
- 5 • H₂/gasoil: 900 NI/l

El producto efluente se separa, en un separador de gas/líquido, de las fracciones gaseosas que consisten en H₂, CO/CO₂, H₂S e hidrocarburos ligeros.

10 Las características del producto líquido obtenido después de la separación se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 2 - comparativo

15 El Ejemplo 1 se repite utilizando una mezcla compuesta por el LCO de la Tabla 2 y el aceite de soja de la Tabla 1, como materia prima, en las proporciones aceite de soja:LCO de 40:60.

Las características del producto líquido se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Composición		LCO + aceite de soja	LCO + HCN + aceite de soja
Materia prima	% p	60-40	40 - 20 - 40
Presión	bar	100	100
LHSV	horas ⁻¹	0,5	0,5
Temperatura	°C	380	380
C	% p	85,8	85,8
H	% p	13,9	14
S	mg/kg	< 3	< 3
Punto de enturbiamiento	°C	-1	-3
Mono-aromáticos	% p	11,5	12,6
Di-aromáticos	% p	0,7	0,6
Tri-aromáticos	% p	-2101	0,2
Densidad	kg/m ³	830	824,9
		Destilación D2887	Destilación D2887

20 En la Tabla 4, el punto de enturbiamiento (p.e.) se refiere al punto de niebla medido de acuerdo con el método EN 23015; p.e.i. significa punto de ebullición inicial y p.e.f. punto de ebullición final.

25 Cuando se comparan los resultados obtenidos, se puede ver que la composición obtenida por hidrotratamiento de una materia prima que contiene un componente de gasóleo, un componente de origen biológico y un componente de gasolina tiene características mejoradas en términos de propiedades a baja temperatura. A partir de los datos anteriores, también es evidente que es posible, a través de la presente invención, explotar y actualizar los cortes de gasolina en gasoil.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de hidroconversión para preparar composiciones de hidrocarburos que comprende la etapa de someter a hidrot ratamiento la siguiente composición:
- 5
- un componente de gasóleo (A) en cantidades en el intervalo de 20 a 95 % p/p,
 - un componente de gasolina (A1) en cantidades en el intervalo de 1 a 40 % p/p,
 - un componente de origen biológico (B) que contiene ésteres de ácidos grasos, con posibles cantidades de ácidos grasos libres, estando el componente biológico en cantidades en el intervalo de 4 y 60 % p/p,
- 10
- estando todos los porcentajes en peso referidos al peso total de la suma de los componentes, en el que dicha gasolina tiene un T95 que no excede los 240 °C, una densidad en el intervalo de 855 a 910 kg/m³, un contenido de compuestos aromáticos superior al 50 % en peso y un punto de enturbiamiento por debajo de -40 °C,
- 15
- en el que el hidrot ratamiento se realiza en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación que contiene un soporte y uno o más metales seleccionados entre los metales del Grupo VIII y del Grupo VIB, a una temperatura que varía entre 320 y 420 °C, una presión que varía entre 70 y 100 bares, una LHSV en el intervalo de 0,5 a 2 h⁻¹, una relación H²/materia prima en el intervalo de 200 a 1000 NI/l.
- 20
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes (A), (A1) y (B) se mezclan entre sí y la mezcla resultante se suministra al hidrot ratamiento.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de los componentes (A), (A1) y (B) se realiza dentro del reactor de hidrot ratamiento, introduciendo el gasóleo, la gasolina y el componente biológico por separado,
- 25
- a la cabeza del reactor y/o en diferentes puntos del reactor, o, en el caso de reactores en serie, entre los propios reactores.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente de gasóleo y el componente de gasolina se introducen en la cabeza del reactor y el componente de origen biológico se introduce en diferentes puntos del reactor.
- 30
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se suministra una mezcla compuesta de dos componentes, o de los tres componentes, a la cabeza del reactor, y parte del componente (A) y/o parte del componente (A1) y/o parte del componente (B), por separado, a varios puntos del reactor.
- 35
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente de gasóleo (A) se selecciona entre gasóleos resultantes de la destilación primaria, gasóleos de procesos de conversión y sus mezclas.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los gasóleos de los procesos de conversión se seleccionan entre aceite de ciclo ligero (LCO), gasóleos resultantes de la conversión térmica, gasóleos resultantes de la conversión de residuos y sus mezclas.
- 40
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla sometida a hidrot ratamiento contiene gasóleo en cantidades en el intervalo de 40 a 80 % p/p, gasolina en cantidades en el intervalo de 1 a 40 % p/p, el componente biológico en cantidades en el intervalo del 20 al 60 % p/p, refiriéndose todos los porcentajes al peso total de la suma de los componentes.
- 45
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene aditivos añadidos después de la etapa de hidrot ratamiento.
- 50
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente de origen biológico (B) es una mezcla que contiene ésteres de ácidos grasos, con posibles cantidades de ácidos grasos libres.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la mezcla de origen biológico (B) es una mezcla de origen vegetal o animal.
- 55
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que los ésteres de ácidos grasos contenidos en las mezclas de origen biológico son triglicéridos de ácidos grasos, en el que la cadena de hidrocarburo del ácido graso contiene de 12 a 24 átomos de carbono y es mono o poliinsaturada.
- 60
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, 11 o 12, en el que las mezclas de origen biológico pueden seleccionarse entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o sus mezclas.
- 65
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que los aceites o grasas vegetales, posiblemente derivados de plantas seleccionadas mediante manipulación genética, se seleccionan entre girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, mostaza, cacahuete, ricino, coco, jatrofa, aceites de virola, aceites de algas, aceites o grasas

ES 2 741 151 T3

contenidas en pulpas de pino ("tall oil"), aceites o grasas recicladas de la industria alimentaria y sus mezclas, y los aceites o grasas animales se seleccionan de entre manteca, grasa de cerdo, sebo, grasas lácteas, aceites o grasas recicladas de la industria alimentaria y sus mezclas.

- 5 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el hidrotratamiento, el componente de gasóleo (A) se selecciona de entre los gasóleos resultantes de la destilación primaria, gasóleos de los procesos de conversión y sus mezclas.
- 10 16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el componente (A) se selecciona entre aceite de ciclo ligero (LCO), gasóleos resultantes de la conversión térmica, gasóleos resultantes de la conversión de residuos y sus mezclas.
- 15 17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que los gasóleos resultantes de la conversión de residuos proceden de procesos en lecho fijo, lecho en ebullición y en suspensión.
- 20 18. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente de gasolina (A1) tiene un T95 que no supera los 240 °C.
- 20 19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 18, en el que la gasolina se selecciona de entre gasolinas derivadas de procesos catalíticos, gasolinas derivadas de procesos de reformado y sus mezclas.
- 25 20. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la gasolina se selecciona de entre gasolinas pesadas de FCC tal cual o gasolina pesada de reformado desulfurada y sus mezclas.
- 25 21. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, en el que el componente (A) es LCO en cantidades en el intervalo de 30 a 70 % p/p, el componente (A1) se selecciona entre HCN o gasolinas pesadas de reformado, en una cantidad en el intervalo de 1 a 20 % p/p, y el componente de origen biológico está en cantidades en el intervalo de 20 a 50 % p/p, refiriéndose todos los porcentajes al peso total de la suma de los componentes.
- 30 22. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene aditivos adicionales para mejorar las propiedades en frío, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, agentes anticorrosión, detergentes, aditivos para mejorar la lubricidad, agentes antioxidantes, agentes antidesgaste, agentes antiestáticos.
- 35 23. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte para el catalizador de hidrotratamiento se selecciona entre alúmina, sílice, zirconia, titania, zeolita, óxidos mixtos o sus mezclas.
- 40 24. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal o los metales contenidos en el catalizador de hidrotratamiento se seleccionan entre Pd, Pt, Ni, o entre los pares de metales Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W.
- 40 25. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrotratamiento se selecciona entre las composiciones catalíticas de Ni-Mo-P sobre zeolita y Pd/zeolita.
- 45 26. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrotratamiento se realiza en una zona de reacción que comprende uno o más lechos catalíticos, en uno o más reactores.
- 45 27. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 26, en el que el hidrotratamiento se realiza en una zona de reacción que comprende uno o más lechos catalíticos que contienen catalizadores de hidrotratamiento idénticos o diferentes.
- 50 28. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrotratamiento se realiza a una temperatura que varía entre 340 y 380 °C.
- 50 29. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrotratamiento se realiza a una presión que varía entre 50 y 100 bares.
- 55 30. Proceso de acuerdo con la reivindicación 24, en el que los catalizadores a base de Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W se sulfuran antes de ser utilizados.
- 60 31. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente de origen biológico se somete a un tratamiento previo antes de someterse a hidrotratamiento, en el que dicho tratamiento previo se realiza mediante adsorción, tratamiento con resinas de intercambio iónico o lavados ligeramente ácidos.