

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 499**

51 Int. Cl.:

B01J 21/12 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/60 (2006.01)
C10G 45/62 (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09178651 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2198955**

54 Título: **Proceso para la producción de hidrocarburos, útiles para vehículos de motor, a partir de mezclas de origen biológico**

30 Prioridad:

12.12.2008 IT MI20082214

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2020

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (50.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT y
UOP LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PEREGO, CARLO;
BALDIRAGHI, FRANCO;
ABDO, SUHEIL FARES;
MARKER, TERRY LOUISE y
SABATINO, LUIGINA MARIA FLORA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 749 499 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 hidrocarburos, útiles para vehículos de motor, a partir de mezclas de origen biológico

5 La presente invención se refiere a la producción, a través de un proceso de una sola etapa, de fracciones de hidrocarburo útiles como combustible diésel o componentes de combustible diésel, partiendo de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres. Durante este proceso, la desoxigenación e hidroisomerización contemporánea se obtiene de la mezcla biológica con la formación de hidrocarburos útiles como combustible. El uso de aceites vegetales en motores diésel se remonta a Rudolf Diesel, quien, en 1900, demostró la capacidad del motor diésel para funcionar con aceite de cacahuete. Durante la segunda guerra mundial, se usaron tanto el aceite de palma como el de cacahuete en África, como combustible para vehículos militares. Después de la guerra, el desarrollo tecnológico condujo a un uso casi exclusivo de combustibles derivados del petróleo; además, los motores diésel se mejoraron enormemente, principalmente con respecto a los inyectores y los sistemas de control, hasta el punto de que hubo poca flexibilidad para el uso de combustibles diferentes del gasóleo. Al mismo tiempo, los combustibles vegetales se abandonaron progresivamente debido al alto coste de producción y a la inconstancia en la calidad del producto.

20 Durante la crisis del petróleo de los años setenta, la atención se volvió a centrar en el uso de aceites vegetales como combustibles diésel, pero esto fue difícil por diversas razones (formación de incrustaciones en el motor de combustión interna, bloqueo de los inyectores, dilución del lubricante). Por tanto, las actividades de investigación se dirigieron a la preparación, a partir de aceites vegetales, de ésteres metílicos o etílicos y a su uso en motores diésel. Se obtienen ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos a partir de aceites vegetales mediante transesterificación con metanol o etanol. En los años ochenta se propuso un enfoque alternativo para la conversión de aceites vegetales que consiste en la hidrogenación forzada de éstos para producir fracciones de hidrocarburo con un punto de ebullición compatible con los combustibles diésel obtenidos a partir de petróleo. La hidrogenación forzada de aceites vegetales provoca la retirada de oxígeno con la formación contemporánea de una mezcla de H₂O, CO₂ y CO, en relaciones recíprocas que varían de acuerdo con las condiciones operativas. El éster de partida se transforma, de este modo, predominantemente en hidrocarburos con respecto tanto a los ácidos grasos como a la glicerina. Se pueden formar pequeñas cantidades de alcoholes libres junto con los hidrocarburos.

30 La reacción de hidrogenación forzada de los aceites grasos para producir combustibles líquidos fue estudiada, por ejemplo, aún en los años ochenta, por Nunes et al., quien, en el artículo titulado "*Hydrocracking sous pression d'une huile de soja: procédé d'étude et allure générale de la transformation*" (*Rev. Inst. P. Pet. Of 1986*, vol. 41, página 421 en adelante) describe el hidrocrackeo del aceite de soja con un catalizador bifuncional. A una temperatura superior a 673 K, se observan la descarbonilación y la descarboxilación de los ácidos grasos, junto con una hidrogenólisis distinta debido a la presencia del catalizador metálico. Los productos principales son hidrocarburos de cadena lineal.

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

45 La Patente de los EE.UU. 4.992.605 describe un proceso para producir fracciones de hidrocarburo en el intervalo de C₁₅-C₁₈ mediante la hidrogenación de aceites vegetales tales como el aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (resina de leñas celulósicas). Esta fracción de hidrocarburo consiste predominantemente en parafinas lineales (C₁₅-C₁₈) y se caracteriza por un alto índice de cetano, que es de manera que puede usarse como un mejorador de cetano.

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

60 El documento EP 1396531 describe un proceso para la producción de componentes de hidrocarburo a partir de mezclas de origen vegetal o animal. Se describe la formación de una mezcla con un contenido de iso-parafinas del 73 %. El proceso comprende una etapa de prehidrogenación, una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y una etapa de isomerización que trabaja usando el principio de flujo a contracorriente. La etapa de prehidrogenación, que se realiza en condiciones suaves, es necesaria para saturar los dobles enlaces presentes y evitar reacciones secundarias no deseadas en las etapas del proceso posteriores. En las etapas de isomerización, es absolutamente indispensable trabajar a contracorriente para proteger el catalizador de la desactivación provocada por el agua contenida en la

alimentación que deriva de la etapa de HDO anterior: cuando se trabaja a contracorriente, se retira parte del agua contenida en la alimentación de hidrocarburo, antes de que dicha alimentación entre en contacto con todo el catalizador del lecho catalítico.

5 El documento WO 2008/058664 describe un proceso para la producción de fracciones de hidrocarburo a partir de mezclas de origen biológico. El proceso comprende una etapa de hidrodeseoxigenación y una etapa de hidroisomerización, esta última realizada en presencia de un sistema catalítico que comprende:

- 10 a) un vehículo de naturaleza ácida que comprende una silico-alúmina micromesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área superficial superior a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro de poro promedio inferior a 40 Å,
 b) un componente de metal que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.

15 El documento US 2007/0135669 describe un proceso para obtener parafinas ramificadas, que pueden usarse como diésel, a partir de aceites vegetales o grasas animales. Los ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos obtenidos con alcoholes ligeros se transforman en ácidos grasos ramificados o en ésteres ramificados de ácidos grasos. Los hidrocarburos ramificados se obtienen a partir de estos compuestos oxigenados no lineales a través de descarboxilación/descarbonilación o hidrodeseoxigenación. La cadena principal del producto de isomerización, cuando
 20 hay presentes insaturaciones en la alimentación, contiene ácidos cíclicos y especies poliméricas de ésteres de ácidos grasos, como subproductos. Por tanto, el proceso requiere una destilación para separar los dímeros de los compuestos ramificados, una etapa de prehidrogenación con el fin de saturar los enlaces múltiples y extracción con un disolvente para separar los compuestos ramificados de los compuestos lineales. Una etapa de desoxigenación sigue las etapas de isomerización y purificación. La desoxigenación puede efectuarse mediante descarboxilación/descarboxilación o
 25 mediante hidrodeseoxigenación.

La etapa de descarboxilación/descarboxilación también puede realizarse sin hidrógeno. Por tanto, el proceso consiste en la siguiente serie de etapas: (i) preparación de los ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos a partir de sustancias de origen animal o vegetal; (ii) hidrogenación para saturar los enlaces múltiples, (iii) isomerización de la cadena
 30 principal, (iv) separación de los isómeros, (v) retirada del oxígeno para obtener el producto útil como diésel.

Es evidente que los procesos descritos en la técnica anterior tienen un alto grado de complejidad y, por tanto, se siente la necesidad de encontrar un proceso que permita que los productos naturales se transformen, de una manera simple, en productos que puedan usarse como combustibles.

35 El documento US 2006/0207166 describe un proceso para la producción de combustibles a partir de aceites de origen vegetal y/o animal que comprende la hidrodeseoxigenación e hidroisomerización del aceite en una sola etapa. Este proceso usa un catalizador que comprende un componente ácido y un componente metálico. El metal es preferentemente Pt o Pd, mientras que el ácido se selecciona entre silico-alúminas amorfas, alúmina fluorada, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, ferrierita, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, MAPO-11, MAPO-31, zeolita Y, zeolita L, zeolita beta. A partir de los ejemplos, es evidente que el proceso conduce a la formación de una gran cantidad de subproductos no deseados correspondientes a compuestos aromáticos y productos pesados. En particular, en el mejor ejemplo proporcionado, en términos de relación iso-parafina/parafina normal y en términos de punto de niebla, obtenido a $390 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 5, Ejemplo 3C del documento US 2006/0207166),
 45 se forma un alto porcentaje de alquilbencenos (el 15 % en peso) junto con un porcentaje en peso del 5,3 % de compuestos no especificados, probablemente compuestos pesados correspondientes a compuestos bi, tri y poliaromáticos.

Ahora se ha descubierto un proceso para la producción de una mezcla de hidrocarburos que puede usarse como combustible diésel o como componente para gasóleo por medio del tratamiento térmico, en una atmósfera de hidrógeno (hidrotratamiento), en presencia de un catalizador adecuado, de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos con posiblemente alícuotas de ácidos grasos libres, tales como, por ejemplo, aceites vegetales, tales como aceites de girasol, colza, canola, palma o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (resina de leñas celulósicas). Este hidrotratamiento permite obtener mezclas de hidrocarburos, en las que el contenido de iso-parafinas puede superar el 80 %, siendo la parte restante n-parafinas.

Las composiciones catalíticas particulares que se usan en este proceso de hidrotratamiento no solo permiten obtener un producto de alta calidad, comparable a los mejores combustibles diésel obtenidos con los procesos conocidos, sino que también tienen características que permiten usarlas en presencia de agua sin experimentar desactivación o, en cualquier caso, regenerarlas fácilmente durante el propio hidrotratamiento por medio de un aumento moderado de temperatura.

Las composiciones catalíticas utilizadas en la presente invención, con respecto a lo que puede obtenerse con los procesos de la técnica anterior, también cuando se efectúan en una sola etapa, permiten la formación de subproductos no deseados, en particular compuestos aromáticos, que se han de minimizar y volverse insignificantes. Además, este resultado se alcanza trabajando a temperaturas de proceso más bajas permaneciendo inalteradas las demás

condiciones.

Por tanto, un objeto de la presente invención se refiere al proceso para producir una fracción de hidrocarburo que se ha de usar como combustible diésel o como un componente de combustible diésel, a partir de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos y posiblemente que también contiene ácidos grasos libres, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Con el proceso de hidrotratamiento de la presente invención, que comprende el tratamiento de mezclas de origen biológico en una atmósfera de hidrógeno, con las composiciones catalíticas descritas anteriormente, la hidrogenación, desoxigenación e isomerización de estas mezclas se obtienen simultáneamente.

Las mezclas de origen biológico utilizadas en el proceso de la presente invención contienen ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres y pueden ser mezclas de origen vegetal o animal. La cantidad de ácidos grasos puede variar, por ejemplo, del 2 al 20 % en peso con respecto a la mezcla total de origen biológico. Los ésteres de ácidos grasos contenidos en dichas mezclas son normalmente triglicéridos de ácidos grasos, en los que la cadena hidrocarbonada del ácido graso puede contener de 12 a 24 átomos de carbono y puede ser mono o poliinsaturada. Las mezclas de origen biológico pueden seleccionarse entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas vegetales pueden ser aceites de girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, cacahuete, ricino, mostaza, coco o aceites grasos contenidos en la pulpa de los pinos (resina de leñías celulósicas) o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas animales pueden seleccionarse entre grasa de beicon, tocino, sebo, grasas lácteas y mezclas de los mismos. También pueden usarse grasas o aceites reciclados de la industria alimentaria, de origen animal o vegetal. Los aceites o grasas vegetales también pueden derivar de plantas seleccionadas por manipulación genética.

Las mezclas de origen biológico utilizadas en el proceso de la presente invención también pueden mezclarse con otros componentes antes de alimentarlas al proceso, por ejemplo, pueden mezclarse con uno o más hidrocarburos.

El vehículo utilizado en la composición catalítica de la presente invención es un vehículo amorfo, poroso, de naturaleza ácida, es decir, un sólido poroso que comprende silicio, aluminio, fósforo y oxígeno unidos entre sí de manera de formar un óxido mixto amorfo que forma una sola fase, caracterizado por una relación atómica Si/Al que varía de 15 a 250, una relación de P/Al de al menos 0,1, pero inferior a 5, preferentemente de 0,3 a 3,5, un volumen de poro total de entre 0,5 y 2,0 ml/g, un diámetro de poro promedio de entre 3 nm y 40 nm y un área superficial específica que varía de 200 a 1.000 m²/g.

Los materiales que pueden usarse como vehículo amorfo, poroso, de naturaleza ácida son óxidos mixtos de silicio, aluminio y fósforo descritos en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726, WO 2005/003262.

En su forma más general, el vehículo de ácido del catalizador utilizado en la presente invención comprende esencialmente una fase homogénea amorfa de óxido mixto de silicio, aluminio y fósforo, en la que el fósforo está en el estado de oxidación máximo (+5) y se une predominantemente a la matriz de los otros óxidos por medio de enlaces P-O-Al, como puede determinarse por medio de análisis por espectroscopía ²⁷Al-RMN y ³¹P-RMN. Tiene un área superficial muy alta (determinada con el método BET), preferentemente en un intervalo de 300 a 900 m²/g, más preferentemente de 400 a 800 m²/g y un tamaño de poro dentro de la gama de mesoporos, preferentemente con un diámetro promedio (determinado con el método DFT) que varía de 5 a 30 nm, más preferentemente de 6 a 25 nm. La porosidad (volumen de poro total en ml/g) es extremadamente alta y puede regularse, dentro de determinados límites, por medio de los tiempos, temperaturas y otros parámetros de procesamiento durante la formación del gel en el proceso de preparación de dicho vehículo. La porosidad del vehículo amorfo varía preferentemente de 0,7 a 1,7 ml/g.

Morfológicamente, el sólido amorfo catalíticamente activo de la presente invención comprende una red de poros no ordenada con una distribución de tamaño esencialmente monomodal dentro de un intervalo relativamente amplio. La diferencia en las dimensiones de poro entre el 10 % y el 90 % en la curva de distribución está preferentemente dentro de un intervalo de diámetros de 2 a 40 nm, preferentemente entre 5 y 30 nm. Los óxidos que forman la matriz se disponen a su vez desordenadamente en una red polimérica tridimensional, sin formar estructuras cristalinas detectables con rayos X.

Los resultados más ventajosos se obtuvieron cuando la relación de P/Al varía de 0,3 a 3,5 y en particular dentro del intervalo de 0,5 a 2,5.

La relación atómica Si/Al varía preferentemente de 20 a 200, más preferentemente de 25 a 150.

Dicho vehículo amorfo también puede incluir, si es necesario, cantidades más pequeñas de otros componentes, en una mezcla o dispersos en la matriz de óxido, en particular otros compuestos metálicos, especialmente óxidos, diferentes de los que forman el componente (B). Estos componentes adicionales generalmente no forman más del 20 % en peso del sólido amorfo, preferentemente hasta el 10 % en peso. En particular, el vehículo del catalizador de la presente invención puede contener, en una mezcla, óxidos de fósforo o fosfatos no unidos a la matriz de sílice y alúmina amorfa. Otros óxidos que pueden estar presentes son los de determinados metales de transición, en particular

seleccionados entre Ti, Zr, V, Zn, Ga y Sn, mientras que los metales alcalinos o alcalinotérreos están preferentemente ausentes o solo presentes en trazas.

5 Con respecto a las silico-alúminas, no de acuerdo con la invención, se describen diversos métodos de preparación en los documentos US 5.049.536, EP 659478, EP 812804. Pueden prepararse silico-alúminas, por ejemplo, de acuerdo con el documento EP 659478, a partir de hidróxido de tetra-alquilamonio, un compuesto de aluminio que puede hidrolizarse a Al_2O_3 y un compuesto de silicio que puede hidrolizarse a SiO_2 , en el que dicho hidróxido de tetra-alquilamonio es un hidróxido de tetra-alquil($\text{C}_2\text{-C}_5$)amonio, dicho compuesto de aluminio hidrolizable es un tri-alcóxido($\text{C}_2\text{-C}_4$) de aluminio y dicho compuesto de silicio hidrolizable es un tetra-alquil($\text{C}_1\text{-C}_5$)ortosilicato: estos reactivos se someten a hidrólisis y gelificación trabajando a una temperatura igual o superior al punto de ebullición, a presión atmosférica, de cualquier alcohol que se desarrolle como subproducto de dicha reacción de hidrólisis, sin la eliminación o eliminación sustancial de dichos alcoholes del entorno de reacción. El gel producido de este modo se seca y se calcina, preferentemente en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 500 a 700 °C, durante un período de 6-10 horas. Es preferible trabajar preparando una solución acuosa del hidróxido de tetra-alquilamonio y trialcóxido de aluminio y el tetra-alquilortosilicato se añade a dicha solución acuosa, trabajando a una temperatura inferior a la temperatura de hidrólisis, con una cantidad de los reactivos que es tal en cuanto a la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1, la relación molar de hidróxido de tetra-alquilamonio/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1 y la relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1, la hidrólisis y la gelificación se producen por calentamiento a una temperatura superior a aproximadamente 65 °C y de hasta aproximadamente 110 °C, trabajando en un autoclave a la presión autógena del sistema, o a presión atmosférica en un reactor equipado con un condensador.

De acuerdo con el documento EP 812804, pueden prepararse silico-alúminas por medio de un proceso que comprende:

25 - preparar una mezcla a partir de un tetra-alquilortosilicato, un alcohol o dialcohol alquílico $\text{C}_3\text{-C}_6$, un hidróxido de tetra-alquilamonio que tiene la fórmula $\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}$ en la que R_1 es un alquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$ y R_2 es un C o alquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$, en presencia de un compuesto de aluminio hidrolizable, en el que las relaciones molares caen dentro de los siguientes intervalos:

30 alcohol/ $\text{SiO}_2 \leq 20$
 $\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}/\text{SiO}_2 = 0,05\text{-}0,4$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1\text{-}40$
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ superior a 0 e inferior a 0,02

35 - 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.

40 La silico-alúmina puede estar en forma de un producto extruido que contiene aglutinantes tradicionales, tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, bohemita o pseudobohemita. El producto extruido puede prepararse de acuerdo con técnicas bien conocidas por los expertos en el campo. La silico-alúmina y el aglutinante pueden premezclarse en relaciones de peso que varían de 30:70 a 90:10, preferentemente de 50:50 a 70:30. Al final de la mezcla, el producto obtenido se consolida en la forma final deseada, por ejemplo, gránulos extruidos o comprimidos. De acuerdo con una realización preferida, pueden usarse los métodos y aglutinantes descritos en los documentos EP 550922 y EP 665055, prefiriéndose este último, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia. Normalmente, de acuerdo con el documento EP 665055, se adopta el siguiente método:

50 (a) una solución acuosa de un hidróxido de tetra-alquilamonio (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 , se prepara en las siguientes relaciones molares:

55 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1
 $\text{TAA-OH}/\text{SiO}_2$ de 0,05/1 a 0,2/1
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1

(b) la solución obtenida de este modo se calienta para provocar su hidrólisis y gelificación y se obtiene una mezcla con una viscosidad que varía de 0,01 a 100 Pa s;

60 (c) un aglutinante que pertenece al grupo de las bohemitas o pseudobohemitas, se añade en primer lugar a la mezcla obtenida en la etapa (b), en una relación de peso con dicha mezcla que varía de 0,05 a 0,5 y posteriormente un ácido mineral u orgánico en una cantidad que varía de 0,5 a 8,0 g por 100 g de aglutinante;

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

(e) el producto extruido se seca y se calcina en una atmósfera oxidante. En la etapa (c) también es posible trabajar invirtiendo el orden de adición, es decir, añadiendo la mezcla obtenida en la etapa (b) al aglutinante.

También se añaden preferentemente agentes plastificantes, tales como metilcelulosa, en la etapa (c) para favorecer

la formación de una pasta homogénea y fácilmente procesable.

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

En la Etapa (c), también es posible añadir fósforo mediante la adición de un compuesto de fósforo, tal como ácido fosfórico, obteniendo de este modo un vehículo ácido granular que contiene preferentemente una cantidad del 30 al 70 % en peso de aglutinante inorgánico inerte, consistiendo la cantidad restante en silico-alúmina amorfa y fósforo, este último preferentemente en una cantidad que varía del 0,06 al 8,29 % en peso con respecto al peso total de la composición. Con el fin de obtener estas composiciones, se usa una cantidad adecuada de un compuesto de fósforo, considerando que todo el fósforo añadido en la etapa (c) se encontrará en el producto final.

Los vehículos sólidos amorfos de acuerdo con la presente invención pueden prepararse usando todos los métodos sol-gel indicados anteriormente para silico-alúminas micromesoporosas a base de silicio, aluminio y oxígeno solos, mediante la adición de una cantidad apropiada de un compuesto de fósforo adecuado en cualquiera de las etapas antes de la etapa de calcinación, preferentemente antes o durante la formación del gel. Se describen métodos adecuados para preparar sólidos amorfos en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262.

De acuerdo con esto, un método ventajoso para la preparación de dicho sólido amorfo comprende, en una primera etapa, la preparación de una mezcla que comprende un hidróxido de tetra-alquilamonio, un compuesto de aluminio y un compuesto de silicio hidrolizable a los óxidos hidratados correspondientes, un compuesto oxigenado de fósforo en las proporciones deseadas y una cantidad suficiente de agua para solubilizar e hidrolizar dichos compuestos, en el que dicho hidróxido de tetra-alquilamonio comprende de 1 a 10 átomos de carbono en cada resto de alquilo, dicho compuesto de aluminio hidrolizable es preferentemente un trialcóxido de aluminio que comprende de 1 a 10 átomos de carbono en cada resto de alcóxido, dicho compuesto de silicio hidrolizable es un silicato de al menos un resto de hidrocarburo, preferentemente un tetra-alquilortosilicato, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono para cada resto de alquilo y dicho compuesto oxigenado de fósforo es una sal o un fosfato o éster fosfónico o el ácido correspondiente, preferentemente una sal de amonio o un fosfato o éster fosfónico en el que cada resto de alquilo comprende de 1 a 10 átomos de carbono. La mezcla acuosa de los compuestos anteriores se hidroliza y gelifica en una segunda etapa, mediante calentamiento en un entorno alcalino, preferentemente a un pH superior a 10, ya sea a reflujo o en un recipiente cerrado, en el punto de ebullición normal o superior, o en un recipiente abierto por debajo de esta temperatura, de manera que esencialmente no haya intercambio de material con el entorno exterior. El gel producido de este modo se somete posteriormente a una tercera etapa de secado y calcinación. La mezcla acuosa en dicha primera etapa puede formarse en agua o en una mezcla de agua y un compuesto orgánico oxigenado soluble, preferentemente un alcohol que tenga de 1 a 10 átomos de carbono, en una cantidad de hasta 1/1 en moles con respecto al agua.

En la primera etapa, la cantidad de los constituyentes de la mezcla también es de manera que respeta las relaciones atómicas entre los elementos que se obtienen al final de la preparación en el sólido catalíticamente activo; se usan convenientemente las siguientes relaciones atómicas o molares: Si/Al de 10/1 a 250/1, (hidróxido de tetra-alquil amonio)/Si de 0,05/1 a 0,2/1, H₂O/SiO₂ de 5/1 a 40/1, P/Al de 0,1 a 5,0. Los valores preferidos para estas relaciones son: Si/Al de 30/1 a 150/1, hidróxido de tetra-alquil amonio/SiO₂ de 0,05/1 a 0,2/1, P/Al de 0,5 a 3,5 y H₂O/SiO₂ de 10/1 a 25/1. Los reactivos se calientan a una temperatura de 30 a 80 °C hasta que se obtiene una solución límpida.

Los reactivos que pueden usarse y las condiciones de reacción, particulares o preferidas, se describen en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262. Una etapa de envejecimiento del gel de 1 a 24 horas se efectúa preferentemente entre la segunda y la tercera etapa.

Si el vehículo amorfo también contiene pequeñas cantidades de otros componentes, en una mezcla o dispersos en la matriz de óxido, en particular otros compuestos metálicos, especialmente óxidos, diferentes de los que forman el componente (B), o contiene una mezcla de óxidos de fósforo o fosfatos no unidos a la matriz de sílice y alúmina amorfa, pueden añadirse compuestos hidrolizables de estos metales durante la síntesis del gel o pueden mezclarse compuestos de estos metales y/o compuestos oxigenados de fósforo con el vehículo.

De acuerdo con lo que se conoce en la técnica de la catálisis heterogénea, el vehículo amorfo anterior del catalizador de la presente invención puede mezclarse y procesarse ventajosamente con otros componentes inertes, tales como, por ejemplo, pseudobohemita, que, por calcinación, se convierte en γ -alúmina, adecuada para proporcionar propiedades mecánicas y morfológicas mejoradas, deseables en el uso industrial del mismo, especialmente para mejorar la consistencia y estabilidad de los gránulos en los lechos catalíticos, aumentando de este modo la dureza y reduciendo la cantidad de residuos de catalizador en el producto obtenido. La incorporación de dicho componente inerte en el vehículo catalizador puede realizarse mediante la adición al vehículo amorfo en la etapa de gel o después del secado o la calcinación, o mediante la adición al catalizador preformado que comprende el metal (B).

En consecuencia, dicho vehículo puede, si es necesario, formar una composición en una mezcla con una cantidad adecuada de un aglutinante que consiste en un sólido inorgánico inerte, generalmente añadido con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina, arcilla, óxido de titanio (TiO₂) u óxido de circonio

(ZrO₂), u óxido de boro (B₂O₃) o mezclas de los mismos.

Pueden ser aglutinantes posibles todos aquellos que se sabe que son adecuados para este fin, ya sea natural o sintético, preferentemente sílice y alúmina y, en particular, alúmina en todas sus formas conocidas, por ejemplo, gamma-alúmina.

En particular, de acuerdo con un método preferido descrito en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, el gel obtenido a partir de la hidrólisis y gelificación de la mezcla acuosa de alcóxido de Al, silicato de tetra-alquilo y compuesto oxigenado de fósforo, preparado como se ha descrito anteriormente, se mezcla, antes de la etapa de calcinación, con la cantidad deseada de aglutinante inorgánico, basada en el peso seco, por lo general con una relación de peso entre aglutinante y gel (húmedo) dentro del intervalo de 0,05 y 0,5. También se añade preferentemente un agente plastificante seleccionado entre los conocidos como adecuados para el fin, por ejemplo, metilcelulosa, estearina, glicerol, más preferentemente metilcelulosa, con el fin de favorecer la formación de una pasta homogénea y fácilmente procesable. Dicho plastificante generalmente se añade en una cantidad que varía de 5 a 20 g por 100 g de aglutinante.

Después se añade un compuesto acidificante adecuado, seleccionado entre ácidos orgánicos, tales como ácido acético o anhídrido acético, ácido oxálico o ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico o ácido fosfórico, en una cantidad que preferentemente varía de 0,5 a 8 g por 100 g de aglutinante. Se prefiere en particular el ácido acético.

En esta etapa, si el vehículo amorfo también contiene una pequeña cantidad de otros componentes, en una mezcla o dispersos en la matriz de óxido, en particular otros compuestos metálicos, especialmente óxidos, diferentes de los que forman el componente (B), o si contiene un mezcla de óxidos de fósforo o fosfatos no unidos a la matriz de sílice y alúmina amorfa, pueden añadirse al gel húmedo compuestos de estos metales y/o compuestos oxigenados de fósforo.

La mezcla obtenida de este modo se homogeniza mezclando y calentando a una temperatura de 40 a 90 °C, con evaporación parcial del disolvente, hasta que se obtiene una pasta y después se extruye con un aparato adecuado. El producto extruido se corta en gránulos cilíndricos, preferentemente con dimensiones de 2-10 mm de longitud y 0,5-4,0 mm de diámetro. De acuerdo con una realización alternativa, la pasta homogénea anterior también puede secarse en un granulador adecuado, con el fin de obtener gránulos que tengan las dimensiones deseadas.

Los gránulos obtenidos de este modo se someten a calentamiento progresivo para eliminar la cantidad residual de disolvente y finalmente se calcinan en una atmósfera oxidante, generalmente en una corriente de aire, a una temperatura que varía de 400 y 600 °C durante 4-20, preferentemente 6-12 horas.

De esta forma se obtiene un ácido sólido granular, que tiene las propiedades catalíticas y mecánicas deseadas, que contiene una cantidad del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de dicho aglutinante inorgánico inerte, consistiendo el porcentaje restante en el vehículo amorfo que se ha definido anteriormente. El sólido granular está preferentemente en forma de gránulos que tienen una dimensión de aproximadamente 2-5 mm de diámetro y 2-10 mm de longitud.

Tanto la porosidad como el área superficial del producto extruido normalmente tienen un valor medio con respecto a los valores de los componentes individuales de la mezcla, de acuerdo con las reglas de composición lineal.

Los metales contenidos en el componente metálico (B) de las composiciones catalíticas utilizadas en el proceso de la presente invención se seleccionan entre metales del grupo VIII, opcionalmente mezclados con uno o más metales del grupo VIB. El metal o metales del grupo VIII se seleccionan preferentemente entre Pt, Pd, Ni y Co.

En particular, cuando el componente metálico contiene solo metales del grupo VIII, el metal o metales se seleccionan preferentemente entre Pt, Pd y Ni. Cuando el componente metálico contiene tanto uno o más metales del grupo VIII como uno o más metales del grupo VIB, el metal del grupo VIII se selecciona preferentemente entre Ni y Co.

El metal del grupo VIB se selecciona preferentemente entre Mo y W.

El metal del grupo VIII está preferentemente en una cantidad que varía del 0,1 al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica formada por los componentes A y B. El metal del grupo VIB, cuando está presente, está en una cantidad que varía del 1 al 50, incluso más preferentemente en una cantidad que varía del 5 al 35 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica formada por los componentes A y B. 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.

Los metales del grupo VIII, y, opcionalmente, del grupo VI, contenidos en la composición catalítica utilizada en la presente invención, pueden depositarse sobre el vehículo (A), como tales o en forma extruida, con todas las técnicas conocidas por los expertos en el campo. Las composiciones catalíticas que pueden usarse bien en la presente invención que contienen uno o más metales del grupo VIII, y sus preparaciones, se describen en los documentos EP 582347, EP 1101813, WO 2005/103207, WO 2002/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262.

En particular, el documento EP 582347 describe composiciones catalíticas que contienen uno o más metales del grupo VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área superficial dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro predominantemente dentro del intervalo de 10 a 30 Å. El documento EP 1101813 describe composiciones catalíticas, que pueden usarse para la preparación de destilados de medio, que contienen uno o más metales del grupo VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina calcinada, amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área superficial dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,2 a 0,8 ml/g y un diámetro de poro promedio dentro del intervalo de 10 a 40 Å.

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

Los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262 describen materiales que comprenden el vehículo ácido, amorfo y poroso, y al menos un metal con una actividad hidrodeshidrogenadora seleccionada entre los grupos 6 a 10 de la tabla periódica de elementos.

En general, en las composiciones utilizadas en la presente invención, que contienen solamente el metal del grupo VIII, el metal, de acuerdo con las preparaciones descritas en las patentes indicadas anteriormente, puede introducirse mediante impregnación o intercambio iónico. De acuerdo con la primera técnica, el componente de naturaleza ácida (A), también en forma extruida, se humedece con una solución acuosa de un compuesto del metal del grupo VIII, trabajando, por ejemplo, a temperatura ambiente y a un pH que varía de 1 a 4. La forma extruida se prepara preferentemente de acuerdo con los procesos descritos en el documento EP 665055, en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, en los que el aglutinante se mezcla con el gel húmedo antes de la etapa de calcinación.

La solución acuosa tiene preferentemente una concentración de metal expresada como g/l que varía de 0,2 a 2,0. El producto resultante se seca, preferentemente al aire, a temperatura ambiente y se calca en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 200 a 600 °C.

En el caso de la impregnación de alcohol, el componente ácido (A), también en forma extruida, se suspende en una solución alcohólica que contiene el metal. También en este caso, la forma extruida se prepara preferentemente de acuerdo con los procesos descritos en el documento EP 665055, en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, en los que el aglutinante se mezcla con el gel húmedo antes de la etapa de calcinación. Después de la impregnación, el sólido se seca y se calca.

De acuerdo con la técnica de intercambio iónico, el componente ácido (A), también en forma extruida, se suspende en una solución acuosa de un complejo o sal del metal, trabajando a temperatura ambiente y un pH que varía de 6 a 10. La forma extruida se prepara preferentemente de acuerdo con los procesos descritos en el documento EP 665055, en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, en los que el aglutinante se mezcla con el gel húmedo antes de la etapa de calcinación. Después del intercambio iónico, el sólido se separa, se lava con agua, se seca y finalmente se trata térmicamente en una atmósfera inerte u oxidante. Las temperaturas que pueden usarse para este fin son las que varían entre 200 y 600 °C.

Los compuestos de metales que pueden usarse bien en las preparaciones descritas anteriormente son: H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, PdCl_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$. Cuando la composición catalítica comprende más de un metal del grupo VIII, la impregnación se realiza de la siguiente manera: el componente ácido (A), también en forma extruida, se humedece con una solución de un compuesto de un primer metal, el producto resultante se seca, opcionalmente se calca y se impregna con una solución de un compuesto de un segundo metal. También en este caso, la forma extruida se prepara preferentemente de acuerdo con los procesos descritos en el documento EP 665055, en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, en los que el aglutinante se mezcla con el gel húmedo antes de la etapa de calcinación. El producto se seca y después se calca en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 200 y 600 °C. Como alternativa, puede usarse una única solución acuosa que contenga dos o más compuestos de diferentes metales para introducir simultáneamente dichos metales.

Antes de usarse, el catalizador se activa mediante las técnicas conocidas, por ejemplo, por medio de un tratamiento de reducción y preferentemente por medio de secado y posterior reducción. El secado se efectúa en una atmósfera inerte a temperaturas que varían de 25 a 100 °C, mientras que la reducción se obtiene por tratamiento térmico del catalizador en una atmósfera reductora (H_2) a una temperatura que varía de 300 a 450 °C y una presión preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 MPa (de 1 a 50 bar). Las composiciones catalíticas que pueden usarse bien en la presente invención que contienen uno o más metales del grupo VIII y adicionalmente uno o más metales del grupo VIB, y sus preparaciones, se describen en los documentos EP 908231, EP 1050571 y WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262. En particular, el documento EP 908231 describe composiciones catalíticas que

- contienen una mezcla de metales que pertenecen a los grupos VIB y VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina amorfo a los rayos X, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área superficial dentro del intervalo de 500 a 1.000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro promedio dentro del intervalo de 10 a 40 Å. Cuando el catalizador también contiene un metal del grupo VIB en la fase metálica (B), el catalizador puede prepararse por medio de impregnación acuosa o de alcohol. Más específicamente, de acuerdo con una primera técnica, el componente (A), también en forma extruida, se humedece con una solución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIB, trabajando a temperatura ambiente o una temperatura cercana a la temperatura ambiente. También en este caso, la forma extruida se prepara preferentemente de acuerdo con los procesos descritos en el documento EP 665055, en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, en los que el aglutinante se mezcla con el gel húmedo antes de la etapa de calcinación. Después de la impregnación acuosa, el sólido se seca y después se efectúa una nueva impregnación con una solución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIII. Después de la impregnación acuosa, el sólido se seca nuevamente y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante. Las temperaturas adecuadas para este tratamiento térmico varían de 200 a 600 °C. La impregnación acuosa de la fase metálica también puede efectuarse en una sola etapa, en la que el vehículo ácido (A) se humedece con una única solución acuosa que contiene los dos compuestos de metal de los grupos VIB y VIII, procediendo posteriormente con los mismos procedimientos operativos descritos anteriormente. En la técnica de impregnación con alcohol, el componente (A), también en forma extruida, se suspende 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 un valor cercano a la temperatura ambiente. La forma extruida se prepara preferentemente de acuerdo con los procesos descritos en el documento EP 665055, en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, en los que el aglutinante se mezcla con el gel húmedo antes de la etapa de calcinación. Después de la impregnación, el sólido se seca, preferentemente al aire, a una temperatura de aproximadamente 100 °C y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante, preferentemente al aire.
- De acuerdo con una alternativa adicional, de acuerdo con lo descrito en los documentos WO 2005/002725, WO 2005/002726 y WO 2005/003262, la sal del metal (B) puede incluirse en el vehículo catalíticamente activo en la etapa de preparación del gel, por ejemplo, antes de la hidrólisis para la formación del gel húmedo o antes de la calcinación del mismo.
- El catalizador final para el proceso que se describe en el presente documento puede formularse y conformarse en productos extruidos que tienen diferentes formas (por ejemplo, cilíndricas, trilobuladas, etc.) como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1101813 y en el documento WO 2005/2725.
- Las composiciones catalíticas utilizadas en la presente invención tienen la característica de ser resistentes al agua. El posible efecto inhibidor del agua sobre la actividad catalítica puede neutralizarse mediante un aumento moderado de la temperatura, mientras que no se ha observado una desactivación irreversible. La cantidad de agua presente en el producto líquido es igual a aproximadamente el 10 % p/p.
- En el proceso, se produce la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en las cadenas de éster de los triglicéridos, la demolición de la estructura de triglicérido, la desoxigenación, por medio de descarboxilación, descarbonilación y también por hidrogenación con la formación de agua, e isomerización de la cadena principal con la formación de compuestos ramificados.
- El proceso se realiza en una zona de reacción que comprende uno o más lechos catalíticos, en uno o más reactores. De acuerdo con un aspecto preferente, se realiza en un típico reactor de hidrotatamiento de lecho fijo. El flujo de hidrógeno y materia prima de origen biológico puede enviarse a favor de la corriente o a contracorriente. El reactor puede tener lechos catalíticos adiabáticos en un número mayor o igual a 2. Como la reacción de desoxigenación es una reacción exotérmica y la isomerización del esqueleto es ligeramente exotérmica, el proceso puede considerarse exotérmico en general. Como se trata de un proceso exotérmico, con la producción de calor, habrá un aumento de temperatura en cada lecho catalítico. Mediante la alimentación de una corriente de hidrógeno y/o materia prima líquida entre un lecho catalítico y otro, a determinada temperatura, es posible obtener un perfil de temperatura constante o creciente. Este modo de trabajo normalmente se indica como "alimentación dividida".
- Como alternativa a un reactor con capas adiabáticas, puede recurrirse a un reactor de haz de tubos. El catalizador se carga adecuadamente dentro de los tubos, mientras que se envía un líquido diatérmico (aceite Dowtherm) al manto lateral con el objetivo de retirar el calor de reacción.
- Para una mejor regulación del perfil térmico en el reactor con capas adiabáticas y un haz de tubos, el propio reactor puede trabajar 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 recién preparada en el reactor, limitando de este modo 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 recién preparada puede variar de 0,5 a 5 p/p.
- Una configuración del reactor adicional que puede usarse para esta aplicación es un reactor de suspensión en el que el catalizador se conforma adecuadamente en microesferas y se dispersa en el entorno de reacción. La mezcla de gas-líquido-sólido en este caso puede favorecerse mediante agitación mecánica o recirculación forzada de los fluidos

de reacción.

El proceso de hidrot ratamiento se realiza preferentemente a una presión que varía de 2,5 a 7,0 MPa (de 25 a 70 bar), preferentemente de 3,0 a 5,0 MPa (de 30 a 50 bar) y a una temperatura que varía de 250 a 480 °C, preferentemente de 280 a 450 °C. Es preferible trabajar con una VEHL que varía de 0,5 a 2 horas⁻¹, incluso más preferentemente de 0,5 a 1 hora⁻¹. La relación H₂/mezcla de origen biológico varía preferentemente entre 400 y 2.000 NI/l.

Antes de la etapa de hidrot ratamiento, la materia prima de origen biológico puede tratarse adecuadamente para retirar el contenido de metales alcalinos (por ejemplo, Na, K) y metales alcalinotérreos (por ejemplo, Ca), contenidos posiblemente en la materia prima. Este pretratamiento puede realizarse mediante adsorción en un material adecuado: por ejemplo, pueden usarse las técnicas de percolación conocidas en una columna rellena de tierra ácida o arcillas tales como, por ejemplo, montmorillonitas, bentonitas, esmectitas, sepiolitas. Para este fin, pueden usarse productos disponibles en el mercado tales como Filtrol, Tonsil, Bentolitas H and 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, preferentemente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La composición catalítica de la presente invención puede pretratarse con un hidrocarburo que contenga de 7 a 16 átomos de carbono antes de usarse en el proceso de la presente invención.

El pretratamiento se efectúa preferentemente en continuo, a una temperatura que varía de 100 a 500 °C, preferentemente de 200 a 400 °C, en presencia de hidrógeno, a una presión que varía preferentemente de 0,5 a 5,0 MPa (de 5 a 50 bar). Es preferible trabajar con una VEHL que varíe de 0,5 a 2 horas⁻¹, incluso más preferentemente de 1 a 2 horas⁻¹. La relación H₂/hidrocarburo varía preferentemente de 400 a 2.000 NI/l.

El pretratamiento se efectúa después de la etapa de activación de los catalizadores por medio de las técnicas conocidas, por ejemplo, por medio de un tratamiento de reducción y, preferentemente, por medio de secado y posterior reducción. El pretratamiento, cuando se usa, puede realizarse en el mismo reactor en el que después se efectúa el proceso objeto de la invención para la producción de una fracción de hidrocarburo útil como combustible diésel.

Los efluentes del proceso se envían a un separador gas-líquido de alta presión. Se recupera una fase gaseosa, que consiste esencialmente en hidrógeno, agua, CO y CO₂ y parafinas ligeras (C₄). También puede haber presente NH₃ y PH₃ en pequeñas cantidades. Tras la separación, la fase gaseosa se enfría y el agua (que posiblemente contiene trazas de alcoholes y ácidos carboxílicos) y los hidrocarburos condensables se separan por condensación. La fase gaseosa restante se purifica para permitir el reciclaje del hidrógeno a la etapa de reacción (1). Se adoptan métodos de la técnica conocida para la purificación, por medio de lavados cáusticos, por ejemplo, con soluciones acuosas de NaOH o Ca(OH)₂, o por medio de la técnica de purificación bien conocida con aminas (por ejemplo, MEA, mono-etanolamina, o DEA, dietanolamina). Al final de la purificación, el CO₂, el PH₃ y el NH₃ se retiran y la fracción gaseosa obtenida de este modo consiste esencialmente en H₂ con posibles trazas de CO. Con el fin de limitar la acumulación de CO en los gases reciclados, puede retirarse mediante lavado con cupro-amoníaco o por metanización, de acuerdo con tecnologías conocidas por expertos en el campo.

La fase líquida separada en el separador de alta presión consiste en una fracción de hidrocarburo, que consiste esencialmente en parafinas lineales y ramificadas, con un número de átomos de carbono que varía de 14 a 21, predominantemente 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 de carbonilo. Después, la fracción líquida puede lavarse con un hidrocarburo gaseoso, por ejemplo, CH₄, o nitrógeno o hidrógeno, en un separador, con el fin de reducir adicionalmente el contenido de agua.

La mezcla resultante se somete a destilación para obtener una mezcla de hidrocarburos purificada que puede usarse como combustible diésel.

La Figura 1 ilustra un esquema de planta que puede usarse en el proceso de la presente invención para producir fracciones de hidrocarburo que pueden usarse como combustible diésel o componentes de combustible diésel, a partir de una mezcla de origen biológico (mezcla biológica) que contiene ésteres de ácidos grasos y, opcionalmente, alcuotas de ácidos grasos libres. El esquema de la Figura 1 es de acuerdo con lo descrito anteriormente en relación con la etapa del proceso (Reactor R), la purificación por medio de un separador y un destilador, para aislar el gasóleo obtenido.

Para una descripción más detallada de la presente invención, se proporcionan algunos ejemplos prácticos de realización del proceso, objeto de la presente invención, que, sin embargo, son puramente ilustrativos de aspectos particulares de la invención y de ninguna manera pueden considerarse limitantes del alcance general de la invención.

Ejemplo 1 - preparación de los catalizadores

Reactivos y materiales

Se usaron los siguientes reactivos comerciales en la preparación que se describe a continuación en el presente documento:

5	hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH)	SACHEM
	tri-isopropóxido de aluminio	FLUKA
	tetra-etilsilicato	DYNAMIT NOBEL
	alúmina (VERSAL 250, Pseudo-Bohemita)	LAROCHE
	metilcelulosa (METHOCEL)	FLUKA
	ácido fosfórico	CARLO ERBA

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

10 (a) Preparación de una silico-alúmina (MSA) (no de acuerdo con la invención).

Se lavó preliminarmente un reactor de 100 litros con 75 litros de una solución al 1 % en peso de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) en agua desmineralizada, manteniendo el líquido en agitación durante 6 horas a 120 °C. La solución de lavado se descarga 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 tri-isopropóxido de aluminio (2,94 moles). La mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene en agitación a esta temperatura durante 1 hora, de manera de obtener una solución límpida. La temperatura de la solución se lleva después a 90 °C y se añaden rápidamente 31,1 kg de tetra-etilsilicato (149 moles). El reactor se cierra y la velocidad de agitación se regula a aproximadamente 1,2 m/s, manteniendo la mezcla en agitación durante tres horas a una temperatura que varía de 80 a 90 °C, con control regulado por termostato para retirar el calor producido por la reacción de hidrólisis. La presión en el reactor aumenta a aproximadamente 0,2 MPag. Al final, la mezcla de reacción se descarga y se enfría a temperatura ambiente, obteniendo un gel homogéneo y relativamente fluido (viscosidad 0,011 Pa·s) que tiene las siguientes relaciones molares de composición:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 101 \\ \text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 &= 0,093 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 21 \end{aligned}$$

30 (b) Preparación del producto de MSA extruido (no de acuerdo con la invención).

Se cargan 1,150 g de alúmina (VERSAL 150), anteriormente secada durante 3 horas al aire a 150 °C, y 190 g de metilcelulosa, en un mezclador de palas de arado de 10 litros, mantenido a una velocidad de agitación de 70-80 revoluciones por minuto. Después se añaden 5 kg de MSA preparado de acuerdo con la etapa anterior (a) durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos y se deja reposar durante aproximadamente 20 horas, y la mezcla se deja en agitación durante aproximadamente 1 hora. Se añaden 6 g de ácido acético glacial y la temperatura del mezclador se lleva a aproximadamente 60 °C, continuando posteriormente la agitación hasta que se obtiene una pasta homogénea, que tiene la consistencia deseada para la extrusión posterior.

La pasta homogénea obtenida como descrita anteriormente se carga en una extrusora de tipo HUTT, se extruye y se corta en gránulos cilíndricos que tienen el tamaño deseado (aproximadamente 2 x 4 mm). El producto se deja reposar durante aproximadamente 6-8 horas y después 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 adicionales al aire.

De este modo se obtiene un sólido poroso con características ácidas, que consiste esencialmente en sílice/alúmina (rendimiento del 95 % con respecto a los reactivos iniciales respectivos), que tiene una BET de 600 m²/g.

45 (c) Impregnación del vehículo con platino (Pt/MSA extruido) (no de acuerdo con la invención).

Se vierten 120 ml de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆/HCl/CH₃COOH = 1/0,84/0,05, [Pt] = 7,69 10⁻³ M) en agitación lenta en un recipiente de vidrio que contiene 30 g del sólido poroso preparado como se ha descrito anteriormente. La mezcla obtenida de este modo se deja en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. El agua después se evapora a 60 °C a presión reducida, durante un período de aproximadamente 1 hora. El sólido obtenido se seca después manteniéndolo a 150 °C durante dos horas y se calcina calentando en una mufla, en una corriente de aire, de la temperatura ambiente a 350 °C durante un período de dos horas, se deja a 350 °C durante dos horas, después se lleva de 350 °C a 400 °C en 50 minutos, se deja a 400 °C durante 3 horas. Al final, se obtiene un catalizador de Pt/MSA soportado, que se somete a ensayo en los ejemplos posteriores, que tiene las siguientes características:

un 59,6 % en peso de silico-alúmina amorfa de tipo (1) (relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$)
 un 39,8 % en peso de alúmina (pseudo-bohemita)
 un 0,6 % en peso de platino
 Volumen de poro: 0,6 ml/g
 BET: 600 m^2/g
 Resistencia al aplastamiento: 10 kg/cm (radial); 90 kg/cm² (axial)

(d) Preparación de silico-alúmina-fósforo (P-MSA) (de acuerdo con la invención).

Se cargan 239,50 ml de agua desmineralizada, 3,40 g de una solución de amoníaco al 30 % en peso y 2,30 g de una solución de ácido fosfórico al 85 % en peso (equivalente a 0,02 moles de fosfato de amonio $(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4$) en un matraz de 3 cuellos equipado con un agitador magnético y condensador. Se añaden 50,80 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropil amonio al 40 % en peso (TPA-OH, 0,01 moles) y 4,08 g de tri-isopropóxido de aluminio (0,02 moles) a la mezcla obtenida de este modo. La mezcla se mantiene en agitación durante 60 minutos a temperatura ambiente. Se añaden rápidamente 208 g de tetra-etil-ortosilicato (TEOS, 1,00 mol) a la solución límpida obtenida de este modo y la temperatura se lleva a 60 °C. La mezcla se mantiene en agitación a 60 °C durante 3 horas. Se observa la formación de un gel. La mezcla se lleva a temperatura ambiente y se deja reposar durante 20 horas. El gel homogéneo obtenido de este modo se caracteriza por las siguientes relaciones molares entre los constituyentes:
 $\text{Si}/\text{Al} = 5$; $\text{TPA-OH}/\text{Si} = 0,098$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 15$, $\text{Si}/\text{P} = 50$.

El gel obtenido de este modo se seca al aire durante 3 horas y después se calcina a 550 °C en un flujo de aire durante 5 horas. Se obtiene un sólido amorfo, identificado por la siguiente fórmula empírica: $\text{SiAl}_{0.02}\text{P}_{0.02}\text{O}_{2.08}$. Las propiedades morfológicas del sólido demostraron ser las siguientes:

relación molar de $\text{Si}/\text{Al} = 50$,
 relación molar de $\text{P}/\text{Al} = 1$
 Área superficial BET = 700 m^2/g ,
 Volumen de poro $V_p = 0,96$ ml/g
 Diámetro de poro $d = 6,1$ nm

La ausencia de agregados cristalinos se confirmó por difracción de rayos X. La espectroscopía de RMN de los isótopos ^{31}P y ^{27}Al indica que el 80 % del fósforo está unido a través de enlaces Al-O-P a la matriz amorfa de sílice-alúmina.

(e) Preparación del producto de P-MSA extruido (de acuerdo con la invención).

Se repite la preparación del ejemplo (b), usando 5 kg de P-MSA preparado en el ejemplo (d).

De esta manera, se obtiene un sólido poroso con características ácidas, que consiste esencialmente en sílice/alúmina/óxido de fósforo (rendimiento del 95 % con respecto a los reactivos iniciales respectivos), que tiene una BET de 600 m^2/g , un volumen de poro de 0,91 ml/g y un diámetro de poro de 7,6 nm.

(f) Impregnación del vehículo con platino (Pt/P-MSA extruido) (de acuerdo con la invención).

La impregnación del ejemplo (c) se repite usando el vehículo de P-MSA extruido obtenido en el ejemplo (e).

Al final, se obtiene un catalizador de Pt/P-MSA soportado, que se somete a ensayo en los ejemplos posteriores, que tiene las siguientes características:

un 59,8 % en peso de sílice-alúmina-fósforo amorfo (relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$, $\text{P}/\text{Al} = 1$)
 un 39,9 % en peso de alúmina (pseudo-bohemita)
 un 0,59 % en peso de platino
 Volumen de poro: 0,84 ml/g
 Diámetro de poro: 7,3 nm
 BET: 500 m^2/g

Antes de usarse en la desoxigenación/reacción de isomerización de la cadena principal, los materiales obtenidos se reducen con hidrógeno. La reducción se efectúa en las siguientes condiciones:
 $P = 3,55$ MPa (35 atm), de 30 °C a 340 °C en 16 horas, 340 °C durante 2 horas.

Ejemplo 2

Transformación de aceite de soja

La experimentación se realiza en un reactor continuo alimentado con aceite de soja que tiene las características indicadas en la Tabla 1 (aceite de soja refinado).

Tabla 1

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

Las condiciones de trabajo utilizadas son las siguientes:

- 5
- Temperatura: 350 °C
 - VEHL: 0,5 horas⁻¹
 - Presión: 3,5 MPa (35 bar)
 - H₂/aceite: 1500 NI/l

- 10 El aceite vegetal se alimenta con hidrógeno a favor de la corriente en presencia de los catalizadores de Pt/MSA extruido (c) y Pt/P-MSA extruido (f) descritos anteriormente.

El reactor es un reactor que trabaja en continuo con un flujo descendente.

- 15 Cuando se usa el catalizador de Pt/MSA extruido (c), se realiza un pretratamiento de la siguiente manera:

- 20 Reducción con hidrógeno a P = 3,55 MPa (35 atm), de 30 °C a 340 °C en 16 horas, 340 °C durante 2 horas seguido de tratamiento con un hidrocarburo que contiene 16 átomos de carbono. La temperatura se lleva a un valor de 320 °C en presencia de hidrógeno. El pretratamiento con el hidrocarburo se realiza a una VEHL igual a 1 hora⁻¹, mientras que la relación H₂/hidrocarburo es de 1500 NI/l.

El producto efluente se separa, en un separador de gas/líquido, de las fracciones gaseosas que consisten en H₂, CO/CO₂ y parafinas ligeras C₃/C₄.

- 25 Después de la separación del agua, se demuestra que el producto líquido consiste en parafinas, con de 5 a 22 átomos de carbono. El análisis de la fase líquida por medio de CG proporciona un valor superior al 80 % como grado de isomerización. Las características y distribución del producto líquido para Pt/MSA y para Pt/P-MSA se indican en las Tablas 2 y 3, respectivamente.

30

Tabla 2

Densidad (g/ml)	0,7906
Carbono (% p/p)	84,4
Hidrógeno (% p/p)	14,8

ES 2 749 499 T3

(continuación)

Nitrógeno (ppm)	< 1
Azufre (ppm)	0
Índice de cetano norma ASTM D4737	> 80
Compuestos monoaromáticos (% p/p)	4,90
Compuestos diaromáticos (% p/p)	0,30
Compuestos triaromáticos (% p/p)	0,10
Compuestos aromáticos totales (% p/p)	5,30
Gasolina en la materia prima (180 °C, % p/p)	8,5
Gasóleo en la materia prima (180-380 °C, % p/p)	82
Productos pesados en la materia prima (340+ °C, % p/p)	9,5
Productos pesados en la materia prima (380+ °C, % p/p)	0
Destilación simulada (norma ASTM D2887)	
Punto inicial, °C	120
2 %, °C	145
5 %, °C	166
10 %, °C	193
50 %, °C	300
90 %, °C	338
95 %, °C	368
98 %, °C	390
Punto final, °C	411
Distribución de parafinas (%)	
n-parafinas totales	31,07
iso-parafinas totales	68,93
n-parafinas C11-	4,35
iso-parafinas C11-	6,39
n-parafinas C12-C20	26,18
iso-parafinas C12-C20	54,90
n-parafinas C20+	0,75
iso-parafinas C20+	7,43

Tabla 3

Densidad (g/ml)	0,7853
Carbono (% p/p)	84,99
Hidrógeno (% p/p)	14,96
Nitrógeno (ppm)	< 1
Azufre (ppm)	0
Índice de cetano norma ASTM D4737	> 80
Compuestos monoaromáticos (% p/p)	2,5
Compuestos diaromáticos (% p/p)	0
Compuestos triaromáticos (% p/p)	0
Compuestos aromáticos totales (% p/p)	2,5
Gasolina en la materia prima (180 °C, % p/p)	8,5
Gasóleo en la materia prima (180-380 °C, % p/p)	90
Productos pesados en la materia prima (340+ °C, % p/p)	1,5
Productos pesados en la materia prima (380+ °C, % p/p)	0
Destilación simulada (norma ASTM D2887)	
Punto inicial, °C	108
2 %, °C	141
5 %, °C	160
10 %, °C	189
50 %, °C	297

(continuación)

90 %, °C	319
95 %, °C	322
98 %, °C	334
Punto final, °C	367
Distribución de parafinas (% p/p)	
n-parafinas totales	18,07
iso-parafinas totales	81,93
n-parafinas C11-	2,88
iso-parafinas C11-	8,70
n-parafinas C12-C20	15,18
iso-parafinas C12-C20	72,30
n-parafinas C20+	0,02
iso-parafinas C20+	0,92

5 El producto de hidrocarburo se envía después a una columna de destilación para separar la fracción de gasolina (aproximadamente el 10 %) de la fracción de diésel (aproximadamente el 90 %). La cantidad de compuestos aromáticos totales formados (un 5,3 % p/p en el caso del catalizador de Pt/MSA, un 2,5 % p/p en el caso del catalizador de Pt/P-MSA) es mucho menor que la indicada para los procesos de la técnica anterior, también en una sola etapa.

Ejemplo 3 (comparativo)

10 Etapas de hidrodeseoxigenación (HDO) con NiMo/Al₂O₃.

El aceite vegetal de la Tabla 1 se alimenta con hidrógeno a favor de la corriente en presencia del catalizador de hidrogenación comercial UOP UF 210 a base de NiMo/Al₂O₃ en forma sulfurada, obtenido mediante la alimentación de DMDS (al 0,025 % en peso).

15 El reactor es un reactor que trabaja en continuo con un flujo descendente en las condiciones de trabajo especificadas anteriormente.

El producto efluente se separa, en un separador de gas/líquido, de las fracciones gaseosas que consisten en H₂, CO/CO₂ e hidrocarburos ligeros que consisten casi totalmente en C₃H₈.

20 Después de la separación del agua, se demuestra que el producto líquido consiste en n-parafinas, cuyas características y distribución se indican en la Tabla 4 a continuación y en la figura 2:

Tabla 4

Densidad (g/ml)	0,7916
Carbono (% p/p)	84,64
Hidrógeno (% p/p)	14,83
Nitrógeno (ppm)	< 1
Azufre (ppm)	3
Oxígeno (por diferencia, %)	0,5
H ₂ O (después de la anhidricación, ppm)	100
Compuestos monoaromáticos (% p/p)	2,9
Compuestos diaromáticos (% p/p)	0,5
Compuestos triaromáticos (% p/p)	0,1
Compuestos aromáticos totales (% p/p)	3,5
Punto de niebla	21
Gasolina en la materia prima (180 °C, % p/p)	0
Gasóleo en la materia prima (180-380 °C, % p/p)	96
Productos pesados en la materia prima (340+ °C, % p/p)	5
Productos pesados en la materia prima (380+ °C, % p/p)	4
Destilación simulada (norma ASTM D2887)	
Punto inicial, °C	173
2 %	269

25

(continuación)

5 %	272
10 %	288
50 %	309
90 %	324
95 %	351
98 %	412
Punto final, °C	462
Distribución de parafinas (% p/p)	
n-parafinas totales	90,92
iso-parafinas totales	9,08
n-parafinas C11-	0,85
iso-parafinas C11-	0,2
n-parafinas C12-C20	87,7
iso-parafinas C12-C20	6,5
n-parafinas C20+	2,4
iso-parafinas C20+	3,1

Una comparación de la composición de la fracción líquida para el proceso de transformación de aceite de soja en una sola etapa con el catalizador de la presente invención y con el producto obtenido en la primera etapa del proceso con el material de la técnica conocida (NiMo) se indica en la figura 2. Para permitir que el producto HDO se use como fracción de diésel, el producto de la etapa de hidrodesoxigenación debe someterse a hidroisomerización como se indica en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4 (comparativo)

El aceite vegetal de la Tabla 1 se alimenta con hidrógeno a favor de la corriente en presencia del catalizador comercial HTC que trabaja en las siguientes condiciones:

T (°C) = 315, 343
P (MPa) = 3,49 (34,45 atm)
VEHL (h⁻¹) = 1

El reactor es un reactor que trabaja en continuo con un flujo descendente en las condiciones de trabajo especificadas anteriormente. Los valores relacionados con la desoxigenación y la relación de iso-/n-parafinas a los dos valores de temperatura se indican en la Tabla 5.

Ejemplo 5

El aceite vegetal de la Tabla 1 se alimenta con hidrógeno a favor de la corriente en presencia del catalizador comercial de hidrocraqueo DHC-8, que tiene un volumen de poro de 0,6 g/cm³, que contiene alúmina de sílice amorfa que tiene una relación de peso de sílice/alúmina = 3/1, correspondiente a una relación molar = 5,1, en forma esférica, impregnado con paladio (al 1 % p/p), que trabaja en las siguientes condiciones:

T (°C) = 343, 348
P (MPa) = 3,49 (34,45 atm), 6,98 (68,9 atm)
VEHL (h⁻¹) = 0,5, 0,25
H₂/HC = 712, 1425 NI/I

El reactor es un reactor que trabaja en continuo con un flujo descendente en las condiciones de trabajo especificadas anteriormente. Los valores relacionados con la desoxigenación y la relación de iso-/n-parafinas a los dos valores de temperatura se indican en la Tabla 5.

Puede observarse que mediante el uso de un catalizador de acuerdo con la presente invención, se obtiene una mejor relación iso-/n-parafinas en el producto resultante.

Tabla 5.

Catalizador	HTC	HTC	Pd-DHC-8	Pd-DHC-8
Temperatura (°C)	314	343	343	348
Presión (MPa)	3,49 (34,45 atm)	3,49 (34,45 atm)	3,49 (34,45 atm)	6,98 (68,9 atm)
VEHL (h ⁻¹)	1,0	1,0	0,5	0,25

(continuación)

Catalizador	HTC	HTC	Pd-DHC-8	Pd-DHC-8
Desoxigenación (%)	> 98	> 98	75	94
i/n-parafinas	0,03	0,06	2,5	2,1

Ejemplo 6 (comparativo) - etapa de hidroisomerización

- 5 El producto obtenido en la etapa de desoxigenación descrita en el ejemplo 3, que contiene 100 ppm de H₂O residual, se trata a favor de la corriente con hidrógeno en presencia del catalizador de Pt/MSA preparado en el ejemplo anterior 1. Las condiciones de funcionamiento utilizadas se indican en la Tabla 6

Tabla 6

Temperatura	340-360 °C
VEHL	2 horas ⁻¹
Presión	3,5 MPa (35 bar)
H ₂ /HC	1.000 NI/l

- 10 El producto efluente del reactor de hidroisomerización consiste en una fase gaseosa y una fase líquida, las dos fases se separan en un separador de gas/líquido, la fase gaseosa analizada a través de CG consiste en parafinas ligeras C₃/C₄ (GPL), mientras que la fase líquida separada, que contiene parafinas con un número de átomos de carbono que varía de 5 a 22, se analiza por medio de CG para evaluar el grado de isomerización, que, en estas condiciones de trabajo es del 80 %.

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

20

Tabla 7

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

La calidad del producto obtenido a través del proceso de dos etapas con dos catalizadores diferentes es absolutamente comparable con la calidad obtenida con el proceso de una única etapa, objeto de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir una fracción de hidrocarburo para usarse como combustible diésel o como componente de combustible diésel, a partir de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos y posiblemente que también contiene ácidos grasos libres, que comprende hidrotreatar la mezcla de origen biológico en presencia de una composición catalítica que comprende:
- 5
- A) un soporte amorfo de naturaleza ácida, en el que dicho soporte amorfo de naturaleza ácida es un material sólido poroso que comprende silicio, aluminio, fósforo y oxígeno unidos entre sí de manera de formar un óxido mixto amorfo que constituye una única fase, caracterizada por una relación atómica de Si/Al comprendida entre 15 y 250, una relación de P/Al de al menos 0,1, pero inferior a 5, preferentemente comprendida entre 0,3 y 3,5, un volumen de poro total comprendido entre 0,5 y 2,0 ml/g, un diámetro de poro promedio comprendido entre 3 nm y 40 nm y un área superficial específica de entre 200 y 1.000, preferentemente de entre 300 y 900 m²/g;
- 10
- B) un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente en mezcla con uno o más metales del grupo VIB.
- 15
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de origen biológico es una mezcla de origen vegetal o animal.
- 20
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 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 hidrocarbonada del ácido graso contiene de 12 a 24 átomos de carbono y está mono o poliinsaturada.
- 25
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que las mezclas de origen biológico pueden elegirse entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o mezclas de los mismos.
- 30
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dichos aceites y grasas vegetales, que posiblemente derivan de plantas seleccionadas a través de manipulación genética, se eligen entre aceites de girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, mostaza, cacahuete, ricino, coco, aceites grasos contenidos en la pulpa de pino, aceites o grasas reciclados de la industria alimentaria y mezclas de los mismos, y dichos aceites o grasas animales se eligen entre grasa de beicon, tocino, sebo, grasas lácteas, aceites y grasas reciclados de la industria alimentaria y mezclas de los mismos.
- 35
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas mezclas de origen biológico se mezclan con uno o más hidrocarburos antes de alimentarlas al proceso.
- 40
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3 en el que dicho material sólido poroso tiene un área superficial comprendida entre 300 y 900 m²/g.
- 45
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha área superficial está comprendida entre 400 y 800 m²/g.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material sólido poroso tiene un diámetro de poro promedio comprendido entre 5 y 30 nm.
- 50
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el diámetro de poro promedio está comprendido entre 6 y 25 nm.
- 55
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material sólido poroso tiene una porosidad comprendida entre 0,7 y 1,7 ml/g.
- 60
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de P/Al del material sólido poroso está comprendida entre 0,3 y 3,5.
- 65
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la relación de P/Al está comprendida entre 0,5 y 2,5.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la relación atómica de Si/Al del material sólido poroso está comprendida entre 20 y 200.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que la relación atómica de Si/Al está comprendida entre 25 y 150.
16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15 en el que un compuesto que contiene fósforo se añade en la etapa (c).
17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material sólido poroso está unido a componentes inertes.

- 5 18. Proceso de acuerdo con la reivindicación 17 en el que dicho material sólido poroso en forma unida se prepara mezclando el gel obtenido a través de hidrólisis y gelificación de la mezcla acuosa de alcóxido de Al, silicato de tetraalquilo, hidróxido de tetraalquilamonio y compuesto de fósforo oxigenado con un aglutinante inorgánico, un compuesto acidificante y posiblemente un agente plastificante.
19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición catalítica contiene uno o más metales del grupo VIII, elegidos entre Pt, Pd, Ni, Co como componente de metal (B).
- 10 20. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el sistema catalítico contiene solamente metales del grupo VIII y dichos metales se eligen preferentemente entre Pt, Pd y Ni.
- 15 21. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el sistema catalítico contiene uno o más metales del grupo VIII y uno o más metales del grupo VIB y dichos metales del grupo VIII se eligen entre Ni y Co.
22. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 19 o 21 en el que el sistema catalítico contiene como componente de metal (b) tanto uno o más de los metales del grupo VIII como uno o más metales del grupo VIB, y el metal del grupo VIB se elige entre Mo y W.
- 20 23. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la composición catalítica el metal del grupo VIII está en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 5 % en peso con respecto al peso total de la composición formada por los componentes A y B.
- 25 24. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que en la composición catalítica el metal del grupo VIB está en una cantidad comprendida entre el 1 y el 50 % en peso con respecto al peso total de la composición formada por los componentes A y B.
- 30 25. Proceso de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el metal del grupo VIB está en una cantidad comprendida entre el 5 y el 35 % en peso con respecto al peso total de la composición formada por los componentes A y B.
- 35 26. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, realizado en un reactor de hidrot ratamiento de lecho fijo.
27. Proceso de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el reactor está provisto de varios lechos catalíticos adiabáticos mayores o iguales a 2.
- 40 28. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 26 o 27, en el que la mezcla se alimenta al reactor a favor de la corriente o a contracorriente con respecto al hidrógeno.
29. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, realizado a una presión en el intervalo de 2,5 a 7,0 MPa (25 a 70 bares) y a una temperatura en el intervalo de 250 a 480 °C.
- 45 30. Proceso de acuerdo con la reivindicación 29, realizado a una presión en el intervalo de 3,0 a 5,0 MPa (de 30 a 50 bares) y a una temperatura en el intervalo de 280 a 450 °C.
31. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 29 o 30 realizado a una VEHL comprendida entre 0,5 y 2 horas⁻¹.
32. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores en el que la relación de H₂/mezcla de origen biológico está comprendida preferentemente entre 400 y 2000 NI/I.
- 50 33. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las composiciones catalíticas, posiblemente en forma unida con un aglutinante, se pretratan con un hidrocarburo que contiene de 7 a 16 átomos de carbono.
34. Proceso de acuerdo con la reivindicación 33, en el que el pretratamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 100 °C y 500 °C.
- 55 35. Proceso de acuerdo con la reivindicación 34, en el que el pretratamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 200 y 400 °C.
- 60 36. Proceso de acuerdo con la reivindicación 34, realizado a una presión comprendida entre 0,5 y 5,0 MPa (5 y 50 bares).
37. Proceso de acuerdo con la reivindicación 33, en el que el pretratamiento se realiza en el mismo reactor, donde tiene lugar el proceso de producción de la fracción de hidrocarburo para usarse como combustible diésel.

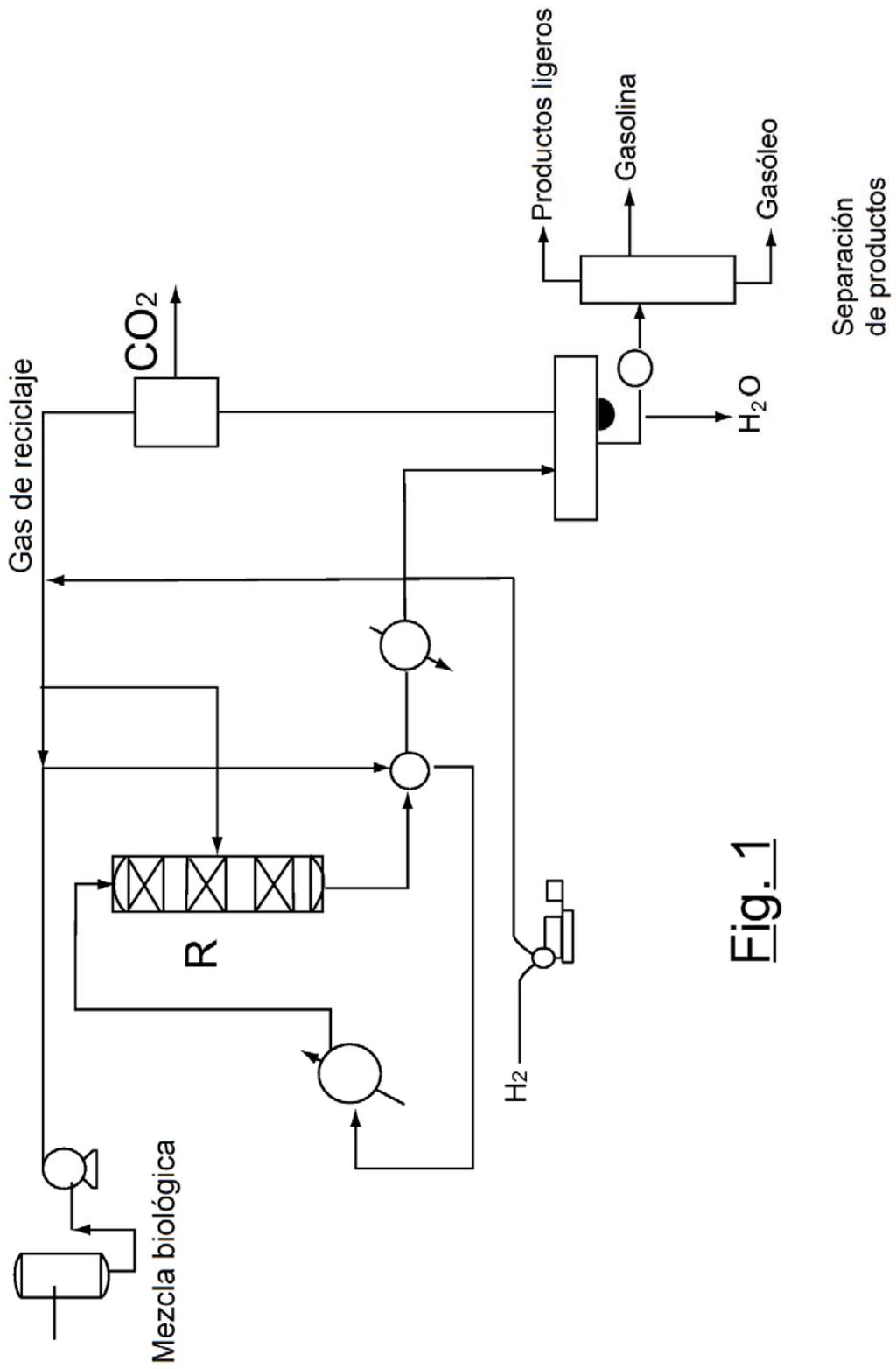


Fig. 1

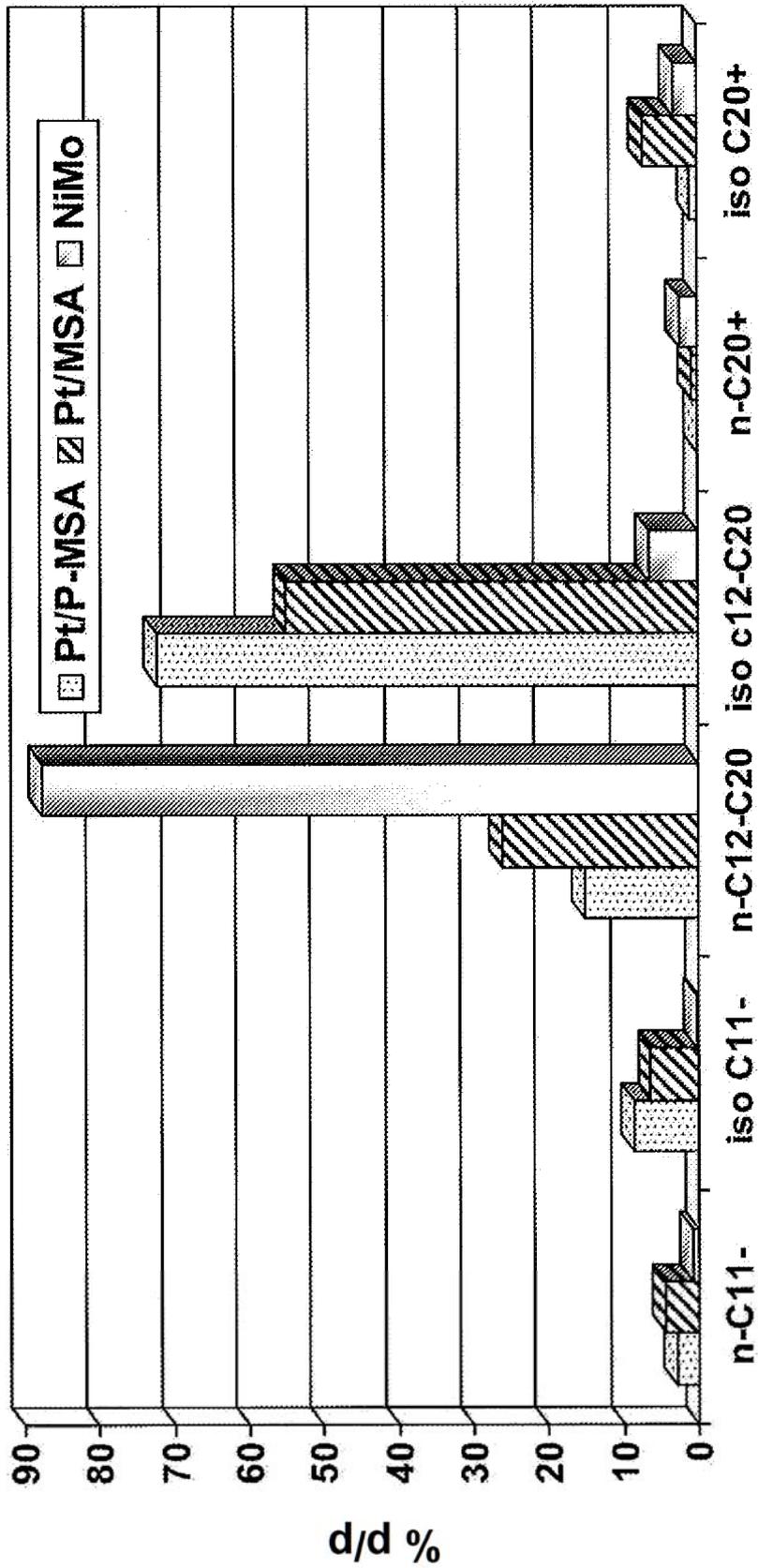


Fig. 2