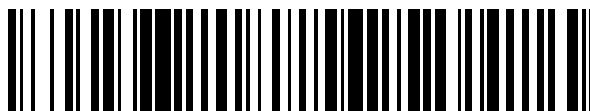


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 204**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/60 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2008 PCT/EP2008/001918**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2008 WO08113492**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2008 E 08716427 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2134817**

54 Título: **Proceso para la composición de hidrocarburos útiles como combustible y fueloil que contiene un componente de petróleo y un componente de origen biológico**

30 Prioridad:

16.03.2007 IT MI20070522

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

25.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALDIRAGHI, FRANCO;
GUANZIROLI, SILVIA;
FARACI, GIOVANNI;
SABATINO, LUIGINA, MARIA, FLORA;
MARKER, TERRY, LOUISE y
PETRI, JOHN, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 808 204 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 composición de hidrocarburos útiles como combustible y fueloil que contiene un componente de petróleo y un componente de origen biológico

La presente invención se refiere a un proceso para preparar una composición de diésel.

Se conoce la adición de ésteres alquílicos de ácidos grasos a la composición de combustible diésel, con el objetivo de reducir el impacto ambiental derivado del uso de combustibles convencionales de origen oleoso. La adición de estos productos de origen biológico puede, por otro lado, causar una pérdida de calidad de la mezcla resultante, debido al hecho de que estos productos tienen peores propiedades desde el punto de vista del comportamiento en frío con respecto al combustible diésel de origen oleoso, y también por el hecho de que estos compuestos causan problemas de inestabilidad debido a la presencia de insaturación.

Se describe una composición de diésel en el documento EP 1674552, que contiene una base de diésel y un éster alquílico de aceite de palma (POAE) en el que la adición del éster alquílico en una concentración final de 25% v/v con respecto a la mezcla final, confiere mejores características a la composición resultante con respecto a la base de diésel desde el punto de vista del comportamiento en frío, con referencia, en particular, al parámetro POFF (punto de obstrucción de filtro frío) que se ve disminuido por la presencia de POAE.

Ahora se ha encontrado inesperadamente que, al mezclar en una proporción particular, los combustibles diésel de origen oleoso con componentes de origen biológico preparados sometiendo mezclas de orígenes biológicos, que contienen ésteres de ácidos grasos, a un tratamiento de hidrodeshidrogenación e hidroisomerización, se obtiene una composición de hidrocarburos, caracterizada por mejoras inesperadas desde el punto de vista del comportamiento en frío con respecto a sus componentes considerados de forma individual. Estas mejoras no solo se relacionan con el valor de POFF, sino que, aún más inesperadamente, se relacionan con el punto de enturbiamiento y el punto de escurrimiento y están acompañadas por mejoras en el número de cetano y la disminución de la densidad. El documento EP 1 398 364 describe un proceso para preparar la composición de hidrocarburos.

En la solicitud de patente italiana MI 2006A002193, presentada el 15 de noviembre de 2006, el solicitante describió un proceso para la producción de fracciones de hidrocarburos útiles como combustible diésel, a partir de una mezcla de origen biológico que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres, mediante un proceso que comprende los siguientes pasos:

- 1) hidrodeshidrogenación de la mezcla de origen biológico;
- 2) hidroisomerización de la mezcla resultante del paso (1), después de una posible separación de flujo de agua y gas, en donde dicha hidroisomerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un sistema catalítico que comprende:

a. un vehículo de naturaleza ácida, que comprende una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,

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

Un aspecto particularmente preferido de la presente invención se refiere al uso de fracciones de hidrocarburos así preparadas como un componente de origen biológico de la composición de hidrocarburos preparada usando el proceso de la presente invención, dicha fracción permite obtener las mejores mejoras hasta el momento en lo que respecta al comportamiento en frío de la composición resultante, con respecto a sus componentes considerados de forma individual, tanto con referencia al valor de POFF como a los valores de punto de enturbiamiento y punto de escurrimiento. Al mismo tiempo, se obtienen mejoras relacionadas con el número de cetano y la disminución de la densidad.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un proceso para preparar una composición de hidrocarburos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso de hidroisomerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un sistema catalítico que comprende:

a. un vehículo de naturaleza ácida, que comprende una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,

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

La composición así obtenida puede usarse adecuadamente como combustible para motores diésel y gasóleo para sistemas de calefacción.

Las composiciones pueden contener hasta un 75% en volumen de los componentes de origen biológico (B) con respecto al volumen total de la composición, incluso más preferiblemente hasta un 40% en volumen. Incluso unas pocas unidades porcentuales de los componentes de origen biológico (B) pueden mejorar las propiedades de la mezcla fría resultante con respecto a los componentes individuales. En términos generales, la cantidad de componente biológico (B) se regulará de acuerdo con la cantidad de componente de aceite (A), en términos de propiedad de densidad y frío, de acuerdo con las restricciones cualitativas de un combustible.

El componente de origen biológico (B) usado en la composición de hidrocarburos preparada usando el procedimiento de la presente invención, se caracteriza preferiblemente por una densidad que varía de 750 a 800 kg/m³; una viscosidad que varía de 2,00 a 4,00 cSt; un punto de enturbiamiento que varía de -20 a + 5 ° C; un contenido de azufre inferior a 3 mg/kg; un contenido de nitrógeno inferior a 3 mg/kg; un contenido de agua inferior a 50 mg/kg; una acidez inferior a 0,1 mg de KOH/g; un rango de ebullición de 240 a 300 ° C expresado como un punto de ebullición del 10% en volumen y 90% en volumen con ASTM D86. La POFF del componente de origen biológico varía preferiblemente de -25 a + 5 ° C. Los componentes de origen biológico (B) se preparan mediante el proceso que comprende el paso de hidroxigenación y un paso de hidroisomerización, a partir de mezclas de origen biológico (C) que contienen ésteres de ácidos grasos, con posibles alícuotas de ácidos grasos libres, en donde dichas mezclas (C) pueden ser de origen vegetal o animal. La cantidad de ácidos grasos en las mezclas (C) puede variar, por ejemplo, del 2 al 20% en peso con respecto a la mezcla total de origen biológico. Típicamente, los ésteres de ácidos grasos contenidos en dichas mezclas (C) son triglicéridos de ácidos grasos, en donde la cadena de hidrocarburos del ácido graso puede contener de 12 a 24 átomos de carbono y puede ser mono o poliinsaturada. Las mezclas de origen biológico (C) pueden seleccionarse entre aceites vegetales, grasas vegetales, aceites de pescado o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas vegetales pueden ser aceites de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma, soja, cáñamo, oliva, aceite de linaza, colza, maní, aceite de ricino, aceite de coco o aceites grasos contenidos en madera de pino ("aceite alto") o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas animales pueden seleccionarse entre manteca de cerdo, sebo, grasas lácteas y mezclas de los mismos. También se pueden utilizar aceites y grasas reciclados de la industria alimentaria, tanto de origen animal como vegetal. Los aceites y grasas vegetales también pueden derivarse de plantas seleccionadas por ingeniería genética.

En lo que respecta a los componentes de petróleo (A), todas las fracciones de diésel conocidas pueden usarse en la composición de hidrocarburos preparada usando el procedimiento de la presente invención; también son adecuados los componentes del petróleo derivados de la mezcla de fracciones de diésel de diferentes orígenes y composición. El contenido de azufre de estas fracciones de diésel varía preferiblemente entre 2.000 y 50 mg/kg, incluso más preferiblemente entre 50 y 3 mg/kg.

Las fracciones típicas de diésel son productos medio destilados, definidos como fracciones de aceite, que preferiblemente tienen un punto de ebullición que varía de 180 a 380 °C. Ejemplos de estas fracciones pueden ser gasóleos de destilación primaria, gasóleos de destilación al vacío, craqueo térmico o catalítico, como, por ejemplo, la fracción de gasóleo desulfurado proveniente de craqueo catalítico de lecho fluido (aceite de ciclo ligero (LCO)), combustibles que provienen de un proceso Fischer-Tropsch o de origen sintético.

También se pueden usar fracciones obtenidas como se indica arriba después del tratamiento de hidrogenación. Al seleccionar los componentes adecuados de origen biológico (B), la presente invención generalmente también permite que las fracciones de diésel que tienen características CP, POFF, número de cetano y densidad muy pobres sean explotadas para la preparación de la composición de hidrocarburos.

De acuerdo con otro aspecto del proceso de la presente invención, las mezclas que contienen una o más fracciones de diésel mezcladas con un gasóleo desulfurado que proviene de craqueo catalítico de lecho fluido (LCO), pueden usarse como componentes de origen de petróleo (A). La composición de hidrocarburos preparada usando el proceso de la presente invención permite que un componente de bajo valor se actualice como gasóleo.

Las fracciones de diésel utilizadas en las composiciones preparadas usando el proceso de la presente invención pueden tener una densidad que varía de 830 a 910 kg/m³ y un número de cetano superior a 25. Las fracciones que se pueden usar normalmente tienen un POFF que varía de +8 a -15 °C. Por lo general, estas fracciones de diésel son las que se usan normalmente como combustible en motores diésel o como gasóleo para calefacción.

La composición preparada usando el proceso de la presente invención también puede contener aditivos para mejorar el comportamiento en frío, detergentes, aditivos para mejorar la lubricidad, agentes antiespumantes, mejoradores de cetano, agentes anticorrosión, antioxidantes, agentes antidesgaste, productos antiestáticos. La concentración de cada uno de estos aditivos preferiblemente no es superior al 1% en peso.

La composición de hidrocarburos preparada usando el proceso de la presente invención se caracteriza por propiedades en frío mejoradas con respecto a las mismas propiedades de los componentes correspondientes seleccionados individualmente. En particular, la presencia del componente biológico (B), incluso a bajas concentraciones del orden de solo unas pocas unidades porcentuales, es inesperadamente capaz de mejorar no solo el POFF, sino también el punto de enturbiamiento y el punto de escurrimiento del combustible diésel como tal.

Mediante la adición de este componente biológico (B) y en relación con su calidad, se puede obtener una mejora de POFF, con respecto a la de los componentes individuales, que varía de 1 a 8 ° C en comparación con el valor del componente de origen de petróleo como tal. El POFF se mide utilizando el método EN 116 y corresponde a la temperatura a la cual y por debajo de la cual, las ceras contenidas en el combustible se separan, causando problemas de flujo a través de un filtro particular. El punto de enturbiamiento de la composición de hidrocarburos preparada usando el proceso de la presente invención puede variar, con respecto al de los componentes individuales, con una mejora de 1 a 6 °C.

El punto de enturbiamiento se mide de acuerdo con el método ASTM D2500.

La posibilidad de usar también altas cantidades del componente biológico (B) en la composición, es deseable desde un punto de vista ambiental y, al mismo tiempo, puede permitir que se obtengan otras ventajas además de las ya descritas, tales como; por ejemplo, la necesidad de usar cantidades más bajas de aditivos, por ejemplo, se puede obtener una mejora en las propiedades en frío y de cetano sin el uso, o con el uso cantidades más bajas de los aditivos relacionados.

De acuerdo con la presente invención, la composición se puede preparar mediante la mezcla directa de los componentes, preferiblemente mediante la mezcla o incorporación del componente de origen biológico (B) al componente de origen de petróleo (A) en particular mediante la mezcla o incorporación del componente (B) en la fracción de diésel o en la mezcla seleccionada de fracciones de diésel. Los posibles aditivos adicionales presentes en la composición final se pueden introducir en la composición final o en la fracción de diésel, o en el componente de origen biológico, antes de su mezcla.

En lo que respecta a la preparación del componente biológico (B) utilizado en la composición preparada con el proceso de la presente invención, esto incluye someter una mezcla de origen biológico (C), que contiene ésteres de ácidos grasos, y posiblemente también ácidos grasos libres, en un paso de hidroxigenación y un paso de isomerización, en donde las condiciones para la hidroxigenación y los catalizadores de hidroisomerización que pueden usarse y los productos relacionados pueden ser conocidos por expertos en la materia. De acuerdo con un aspecto preferido, el paso de hidroxigenación se lleva a cabo como se describe en la solicitud de patente italiana en tramitación MI 2006A002193, cuyos párrafos se proporcionan a continuación y representan una parte integral de la descripción de la invención de acuerdo con la presente solicitud de patente.

Los catalizadores que pueden usarse adecuadamente son aquellos que contienen uno o más metales del grupo VIII, posiblemente en una mezcla con uno o más metales del grupo VI, adecuadamente soportados.

Los vehículos adecuados para este propósito consisten en uno o más óxidos metálicos, preferiblemente alúmina, sílice, titanía, zirconia y mezclas de los mismos. Estos catalizadores se preparan típicamente por impregnación del vehículo de óxido con una solución salina adecuada del metal(es). A la impregnación le sigue un tratamiento térmico en una atmósfera adecuada para descomponer la sal precursora y obtener el metal de apoyo. Es posible proceder con la impregnación posterior para alcanzar el nivel de carga de metal deseado y también para diferenciar, en el caso de varios metales, los vehículos de los mismos. Los procesos también son conocidos por la preparación de dichos catalizadores en lugar de por impregnación, mediante precipitación del precursor de metal a partir de una solución salina del mismo metal en su vehículo, o por coprecipitación de los diversos componentes del catalizador, es decir. metal y vehículo.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferido de la presente invención, los componentes de un origen biológico (B) se obtienen sometiendo una mezcla de un origen biológico (C) que contiene ésteres de ácidos grasos y, posiblemente, ácidos grasos libre, a un proceso que comprende un paso de hidroxigenación y un paso de isomerización, en el que se usa un sistema catalítico en el paso de hidroisomerización, que comprende:

a) un vehículo de naturaleza ácida, que comprende una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa, que tiene una proporción molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de 500 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro de poro promedio inferior a 40 Å.

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

Estos componentes particulares (B) y el proceso para su preparación se describen en la solicitud de patente italiana en trámite MI 2006A002193 1001, presentada el 15 de noviembre de 2006, en nombre del solicitante. El proceso descrito en la solicitud de patente italiana MI2006A002193 permite preparar mezclas de hidrocarburos, denominados en la presente solicitud, componentes de origen biológico (B), mediante la hidroxigenación de una mezcla de origen biológico (C) que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres, que pueden ser aceites vegetales como los aceites de girasol, de colza, de canola, de palma o aceites grasos contenidos en madera de pino ("aceite alto"), seguido de hidroisomerización, que permite obtener mezclas de hidrocarburos en las que el contenido de isoparafina puede ser superior al 80%, siendo la parte restante n-parafinas. De acuerdo con lo anterior, dicho proceso produce una fracción de hidrocarburos que puede usarse como combustible diésel, a partir

de una mezcla de origen biológico, que contiene ésteres de ácidos grasos, posiblemente también que contiene ácidos grasos libres, y comprende los siguientes pasos:

5 1) hidrodeshidrogenación de la mezcla de origen biológico;

2) hidroisomerización de la mezcla resultante de el paso (1), después de una posible separación de flujo de agua y gas, en donde dicha hidroisomerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un sistema catalítico que comprende:

10 a) un vehículo de naturaleza ácida, que comprende una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfo, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de 500 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro promedio de poro inferior a 40 Å

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

Como ya se mencionó, las mezclas de origen biológico (C) utilizadas en este proceso de preparación contienen ésteres de ácidos grasos, posiblemente con alícuotas de ácidos grasos libres, y pueden ser mezclas de origen animal o vegetal. Algunos de los ácidos grasos pueden 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 típicamente triglicéridos de ácidos grasos, en donde la cadena de hidrocarburos del ácido graso puede contener de 12 a 24 átomos de carbono y puede ser monoinsaturada 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, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma, soja, cáñamo, oliva, aceite de linaza, maní, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de coco o aceites grasos contenidos en madera de pino ("aceite alto") o mezclas de los mismos. Los aceites o grasas animales pueden seleccionarse entre manteca de cerdo, sebo, grasas lácteas y mezclas de los mismos. También se pueden utilizar aceites y grasas reciclados de la industria alimentaria, tanto de origen animal como vegetal. Los aceites y grasas vegetales también pueden derivarse de plantas seleccionadas por ingeniería genética.

Las mezclas de origen biológico (C) utilizadas en este proceso de preparación, también se pueden mezclar con otros componentes antes de alimentar al proceso, por ejemplo, mezclar con uno o más hidrocarburos.

En el primer paso (paso HDO), la mezcla de origen biológico (C) se hidrodeshidrogena con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación.

En esta etapa, tiene lugar la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en las cadenas de éster de los triglicéridos, junto con el agrietamiento de la estructura de triglicéridos y la desoxigenación a través de la descarboxilación y la hidrogenación con la formación de agua.

Se pueden usar todos los catalizadores de hidrogenación conocidos en la técnica, que contienen uno o más metales seleccionados de metales del grupo VIII y del grupo VIB, adecuadamente soportados. Los vehículos adecuados para este propósito consisten en uno o más óxidos metálicos, preferiblemente alúmina, sílice, titanía, zirconia o mezclas de los mismos.

El metal o metales se seleccionan preferiblemente de Pd, Pt, Ni, o de las parejas Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W, siendo preferidos Ni-Mo y Co-Mo. Estos catalizadores se preparan típicamente por medio de impregnación del vehículo oxidico con una solución de una sal adecuada del metal o metales. Luego, la impregnación es seguida por un tratamiento térmico en una atmósfera adecuada para descomponer la sal precursora y obtener el metal de soporte. 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 la presencia de varios metales. Los procesos también son conocidos por la producción de estos catalizadores, en lugar de por impregnación, por precipitación del tipo de metal a partir de una solución salina del metal en el vehículo, o por coprecipitación de los diversos componentes del catalizador, es decir, del metal y del vehículo.

Las composiciones catalíticas también se pueden usar como Ni-Mo-P sobre zeolita, Pd/zeolita, Pt/MSA, en donde MSA es una sílice-alúmina que tiene características particulares descritas en EP 340868, EP 659478, EP 812804 y se usa también como vehículo para las composiciones catalíticas usadas en el paso de hidroisomerización posterior. Los catalizadores que pueden usarse adecuadamente en el paso HDO se describen, por ejemplo, en J.T. Richardson, "Principal of catalyst development", Plenum Press, Nueva York, 1989, Capítulo 6.

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

Para mantener el catalizador en forma sulfurada, el agente de sulfuración, por ejemplo, disulfuro de dimetilo, se alimenta junto con la materia prima de origen biológico, después de una posible etapa de purificación de dicha

materia prima, en una cantidad que varía de 0,02 a 0,5 % en peso (140-3400 ppm de S).

Alternativamente, la alimentación conjunta puede realizarse de un gasóleo de "primera destilación" con un alto contenido de S ($S > 1\%$), en una concentración tal que alcance la misma cantidad total de S en la materia prima.

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

Como alternativa a una capa de reactor adiabático, se puede recurrir a un reactor de haz de tubos. El catalizador se carga adecuadamente dentro del tubo, mientras que un líquido diatérmico (aceite dowtherm) se envía al lado del manto con el objetivo de eliminar el calor de la reacción.

Para una mejor regulación del perfil térmico en el reactor, ya sea con capas adiabáticas o haz de tubos, el propio reactor puede funcionar con la recirculación de una parte de los efluentes, según 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 exotermicidad de la reacción. El sistema 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.

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

El paso de HDO se lleva a cabo preferiblemente a una presión que varía de 25 a 70 bares, preferiblemente de 30 a 50 bares y a una temperatura que varía de 240 a 450 °C, preferiblemente de 270 a 430 °C. Es preferible operar con un LHSV que varía de 0,5 a 2 horas⁻¹, incluso más preferiblemente de 0,5 a 1 hora⁻¹. La proporción H₂/mezcla de origen biológico oscila preferiblemente entre 400 y 2.000 NII.

Antes de el paso de HDO, la carga de origen biológico (C) 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 mediante adsorción en un material adecuado, por ejemplo, las técnicas conocidas de percolación pueden usarse en una columna llena de ácido de tierra o arcilla, como por ejemplo montmorillonitas, bentonitas, smectitas, sepiolitas ácidas. Para este propósito, se pueden usar los productos disponibles en el mercado como Filtrol, Tonsil, Bentolites H y L, Sat 1.

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

Los efluentes de el paso de HDO (1) se someten preferiblemente a un tratamiento de purificación antes de enviarlos al paso de hidroisomerización posterior. El tratamiento de purificación puede comprender una etapa de separación y un paso de lavado. Según este aspecto preferido, los efluentes del paso (1) se envían a un separador gas-líquido a alta presión. Se recupera una fase gaseosa, que consiste esencialmente en hidrógeno, agua, CO y CO₂ y parafinas ligeras (C₄). NH₃, H₂S y PH₃ también pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Después de la separación, la fase gaseosa se enfría y el agua (que posiblemente contiene trazas de alcoholes y ácidos carboxílicos) y los hidrocarburos condensables se separan por condensación. La fase gaseosa restante se purifica para permitir el reciclaje de hidrógeno a el paso de reacción (1). 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 técnica de purificación bien conocida con aminas (por ejemplo, MEA, aire húmedo; o DEA, dietanolamina). Al final de la purificación se eliminan el CO₂, H₂S, PH₃ y NH₃ y la fracción gaseosa así obtenida consiste esencialmente en H₂ con posibles trazas de CO. Para limitar la acumulación de CO en los gases reciclados, se puede eliminar mediante lavado con cuproamoníaco o por metanización, de acuerdo con las tecnologías conocidas por los expertos en la materia.

La fase líquida separada en el separador de alta presión consiste en una fracción de hidrocarburo, que consiste esencialmente en parafina lineal con un número de átomos de carbono que varía de 14 a 21, predominantemente de 15 a 19. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento del separador, la fracción líquida puede contener pequeñas cantidades de H₂O y compuestos oxigenados, como por ejemplo alcoholes y compuestos de carbonilo. El S residual puede ser inferior a 10 ppm. La fracción líquida se puede lavar con un hidrocarburo gaseoso, por ejemplo CH₄, o nitrógeno o hidrógeno, en un separador para reducir aún más el contenido de agua.

La mezcla de hidrocarburos resultante se alimenta a el paso de hidroisomerización posterior (2). El paso de hidroisomerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y una composición catalítica que comprende:

- 5 a) un vehículo de naturaleza ácida que comprende una sílice-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 poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro de poro promedio inferior a 40Å,
 b) un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.

10 El vehículo de naturaleza ácida (a) de la composición catalítica utilizada en la presente invención comprende preferiblemente una sílice-alúmina que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 50 a 300.

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

Las sílice-alúminas micro-mesoporosas completamente amorfas, que pueden usarse como vehículo (a) de las composiciones catalíticas del paso de hidroisomerización de la presente invención, se describen en los documentos US 5.049.536, EP 659478 y EP 812804 y se denomina MSA. Su patrón de XRD en polvo no tiene una estructura cristalina y no muestra ningún pico. Los documentos US 5.049.536, EP 659478 y EP 812804 también describen varios métodos para preparar sílice-alúmina adecuada como vehículo (a). Las sílice-alúminas que se pueden usar, por ejemplo, para el proceso de la presente invención se pueden preparar de acuerdo con el documento EP 659478, a partir de hidróxido de tetra-alquilamonio, un compuesto de aluminio que se puede hidrolizar a Al_2O_3 y un compuesto de silicio que se puede hidrolizar a SiO_2 , en donde 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 trialcóxido ($\text{C}_2\text{-C}_4$) de aluminio y dicho compuesto de silicio hidrolizable es un de tetraalquil($\text{C}_1\text{-C}_5$)ortosilicato: estos reactivos se someten a hidrólisis y gelificación operando 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 dicho alcohol del entorno de reacción. El gel así producido se seca y calcina, preferiblemente en una atmósfera oxidante a una temperatura que varía de 500 a 700 °C, durante un período de 6-10 horas. Es preferible operar preparando una solución acuosa del hidróxido de tetra-alquilamonio y trialcóxido de aluminio y el tetra-alquilortosilicato se agrega a dicha solución acuosa, operando a una temperatura inferior a la temperatura de hidrólisis, con una cantidad de reactivos que es tal en cuanto a la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de entre 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1, la hidrólisis y la gelificación son causadas por el calentamiento a una temperatura superior a aproximadamente 65 °C hasta aproximadamente 110 °C, operando en un autoclave a la presión autógena del sistema, o a presión atmosférica en un reactor equipado con un condensador.

40 De acuerdo con el documento EP 812804, las sílice-alúminas que se pueden usar como componente (a) de la composición catalítica para el paso de hidroisomerización se pueden preparar por medio de un proceso que comprende:

- 45 - preparar una mezcla a partir de un tetra-alquilortosilicato; un alquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$ alcohol o dialcohol, un hidróxido de tetraalquilamonio que tiene la fórmula $\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}$ en donde R_1 es un alquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$ y R_2 es un alquilo C_1 o $\text{C}_3\text{-C}_7$, en presencia de un compuesto de aluminio hidrolizable en donde las relaciones molares caen dentro de los siguientes rangos:

$$\begin{aligned} &\text{alcohol}/\text{SiO}_2 \leq 20 \\ &\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}/\text{SiO}_2 = 0,05\text{-}0,4 \\ &\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1\text{-}40 \\ &\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \text{ mayor que } 0 \text{ y menor que } 0,02 \end{aligned}$$

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

- someter el gel obtenido a secado y calcinación.

60 El vehículo de naturaleza ácida (a) del catalizador que se usa en el proceso de la presente invención puede estar en forma de un producto extruido que contiene aglutinantes tradicionales, como por ejemplo óxido de aluminio, bohemita o pseudobohemita. El producto extruido se puede preparar de acuerdo con técnicas bien conocidas por los expertos en la materia. La sílice-alúmina y el aglutinante pueden premezclarse en una relación en peso que varía de 30:70 a 90:10, preferiblemente de 50:50 a 70:30. Al final de la mezcla, el producto obtenido se consolida en la forma final deseada, por ejemplo, pastillas o tabletas extruidas. De acuerdo con una realización preferida, se pueden usar los métodos y aglutinantes descritos en EP 550922 y EP 665055, siendo preferido este último, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

Un método de preparación típico del componente de naturaleza ácida (a) en forma de un producto extruido (EP 665055) comprende los siguientes pasos:

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

10 SiO_2/Al_2O_3 de 30/1 a 500/1
TAA-OH/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1
 H_2O/SiO_2 de 5/1 a 40/1

(B) calentar la solución así obtenida para causar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla A con una viscosidad que varía de 0,01 a 100 Pa seg;

15 (C) agregar a la mezcla A, primero un aglutinante que pertenece al grupo de bohemitas o pseudo-bohemitas en una relación en peso con la mezcla A que varía de 0,05 a 0,5, y luego un ácido mineral u orgánico en una cantidad que varía de 0-5 a 8,0 g por 100 g de aglutinante;

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

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

25 Los agentes plastificantes, como la metilcelulosa, también se añaden preferiblemente en el paso (C) para favorecer la formación de una pasta homogénea y fácilmente procesable.

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

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

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

50 Los metales del grupo VIII, y opcionalmente del grupo VI, contenidos en la composición catalítica utilizada en el paso de hidroisomerización (2) se pueden depositar en el vehículo (a) con todas las técnicas conocidas por los expertos en la materia. Las composiciones catalíticas que pueden usarse bien en el paso de hidroisomerización de la presente invención que contienen uno o más metales del grupo VIII, y sus preparaciones, se describen en EP 582347 y EP 1101813 y WO 2005/103207.

55 En particular, el documento EP 582347 describe las composiciones catalíticas, que se pueden usar en la hidroisomerización de n-parafinas, que contienen uno o más metales del grupo VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina amorfo bajo rayos X, con una proporción molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie dentro del rango de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro predominantemente dentro del rango de 10 a 30 Å. El documento EP 1101813 describe las composiciones catalíticas, que se pueden usar para la preparación de destilados medios, que contienen uno o más metales del grupo VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina calcinada, amorfo bajo rayos X, con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie dentro del rango de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,2 a 0,8 ml/g y un diámetro de poro promedio está dentro del rango de 10 a 40 Å.

65 El documento WO 2005/103207 describe la composición catalítica. que puede usarse para mejorar el destilado, que contiene uno o más metales seleccionados de Pt, Pd, Ir, Ru, Rh y Re y un vehículo de sílice-alúmina, amorfo bajo rayos X, con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de 500 m^2/g , un

volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g y un diámetro de poro promedio de menos de 40 Å.

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

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

De acuerdo con la técnica de intercambio iónico, el componente ácido (a), también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada de acuerdo con el proceso descrito en el documento EP 665055, se suspende en una solución acuosa de un complejo o sal del metal, operando a temperatura ambiente y un pH que oscila entre 6 y 10. Después del intercambio iónico, el sólido se separa, se lava con agua, se seca y finalmente se trata térmicamente en una atmósfera inerte y oxidante. Las temperaturas que pueden usarse para este propósito son las que oscilan entre 200 y 600 °C.

Los compuestos de metales que pueden usarse bien en las preparaciones descritas anteriormente son: H_2PtCl_6 , Pt $(NH_3)_4(OH)_2$, Pt $(NH_3)_4Cl_2$, Pd $(NH_3)_4(OH)_2$, PdCl₂, $(CH_3COO)_2Ni$, $(CH_3COO)_2Co$. Cuando la composición catalítica comprende más de un metal del grupo VIII, la impregnación se lleva a cabo de la siguiente manera: el componente ácido (a), también en forma extruida, preferiblemente en la forma extruida preparada de acuerdo con el proceso descrito en EP665055, se humedece con una solución de un compuesto de un primer metal, el producto resultante se seca, se calcina opcionalmente y se impregna con una solución de un compuesto de un segundo metal. El producto se seca y luego se calcina en una atmósfera oxidante a una temperatura que oscila entre 200 y 600 °C. Alternativamente, se puede usar una única solución acuosa que contiene dos o más compuestos de diferentes metales para introducir simultáneamente dichos metales.

Antes de ser utilizado, el catalizador se activa mediante las técnicas conocidas, por ejemplo, mediante un tratamiento de reducción, y preferiblemente mediante secado y posterior reducción. El secado se efectúa en una atmósfera inerte a temperaturas 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 preferiblemente en el rango de 1 a 50 bar. Las composiciones catalíticas que se pueden usar bien en el paso de hidroisomerización de 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 EP 908231 y EP 1050571. En particular, EP 908231 describe la composición catalítica que contiene una mezcla de metales pertenecientes al grupo VIB y VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina amorfa bajo rayos X, con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie dentro del rango de 500 a 1000 m²/g, un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro promedio que está dentro del rango de 10 a 40 Å. Cuando el catalizador de hidroisomerización contiene un metal del grupo VIB en la fase metálica (b), el catalizador se puede preparar por medio de impregnación acuosa o de alcohol. Más específicamente, de acuerdo con una primera técnica, la sílice-alúmina, también en forma extruida, y preferiblemente en forma extruida preparada de acuerdo con el proceso descrito en EP 665055, se humedece con una solución acuosa de un compuesto del metal deseado del grupo VIB, operando a temperatura ambiente o una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Después de la impregnación acuosa, el sólido se seca y luego 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 se puede efectuar en un solo paso, en el que el vehículo ácido a base de sílice-alúmina se humedece con una única solución acuosa que contiene los dos compuestos metálicos de los grupos VIB y VIII, procediendo posteriormente con los mismos procedimientos operativos descritos anteriormente. En la técnica de impregnación con alcohol, la sílice-alúmina, también en forma extruida, y preferiblemente en la forma extruida preparada de acuerdo con el proceso descrito en EP 665055, se suspende en una solución de alcohol de un compuesto de un metal del grupo VIB y un compuesto de un metal del grupo VIII, que opera a temperatura ambiente o un valor cercano a la temperatura ambiente. Después de la impregnación, el sólido se seca, preferiblemente al aire, a una temperatura aproximada de 100 °C y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante, preferiblemente al aire.

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

Las composiciones catalíticas utilizadas en el paso de hidroisomerización de la presente invención tienen la

característica de ser resistentes al agua: se puede observar un efecto inhibitor del agua sobre la actividad catalítica que se puede recuperar aumentando la temperatura, mientras que no se detectó una desactivación irreversible. Un aumento de unos pocos °C, de 3 a 5, suele ser suficiente para recuperar la caída en la actividad causada por 1000-2000 ppm de H₂O en la carga de hidrocarburos. Es preferible operar con un contenido de agua de alrededor de 1000 ppm, incluso más preferiblemente a un nivel inferior a 300 ppm.

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

La carga líquida derivada de el paso de hidrodeseoxigenación puede enviarse al reactor a favor de corriente o en contracorriente con respecto al hidrógeno. Se prefiere el procedimiento a contracorriente cuando la carga líquida contiene un nivel significativo de agua y/o compuestos oxigenados no convertidos en el primer paso del proceso (> 300 ppm de oxígeno).

El agua presente o formada por los compuestos oxigenados durante la hidroisomerización, por lo tanto, se elimina en fase gaseosa en la primera parte del lecho catalítico, reduciendo así el tiempo de contacto con el resto del catalizador. Una disposición particularmente preferida para este paso catalítico es un reactor con varias capas mayores o iguales a 2, en el que la primera capa cubierta por la corriente de hidrocarburos líquidos derivada del paso de hidrodeseoxigenación, por lo tanto, corresponde a la última capa cubierta por la corriente de hidrógeno gaseoso, que no consiste en el catalizador, sino en una carga de estructuras de material inerte, por ejemplo, cerámica o acero inoxidable, o gránulos o esférulas de material inerte, como piedra pómez, beta-alúmina, vidrio. El papel del relleno es favorecer el contacto gas-líquido, ya que la carga de hidrocarburos que se isomerizará encontrará la corriente de hidrógeno gaseoso antes de fluir sobre el lecho catalítico, quedando así anhidrificada.

La hidroisomerización se efectúa como se especifica en la reivindicación 1. Es preferible operar a un LHSV que varía de 0,5 a 2 horas⁻¹. El sistema H₂/HC varía preferiblemente de 200 a 1000 NI/l.

Las condiciones de reacción pueden seleccionarse adecuadamente para obtener un producto cuyas características están equilibradas en relación con las propiedades en frío de la fracción de diésel, con el que el producto de hidroisomerización se mezcla posteriormente para preparar la composición de hidrocarburos de la presente invención.

La mezcla resultante del paso de hidroisomerización se somete a destilación para obtener una mezcla de hidrocarburos purificada que puede usarse como combustible diésel, que se usa como un componente de origen biológico (B) en las composiciones de hidrocarburos preparadas usando el proceso de la presente invención, que tiene propiedades en frío mejoradas.

La figura 1 ilustra un esquema de planta que puede usarse en el proceso de la presente invención para producir fracciones de hidrocarburos que pueden usarse como combustible diésel, partiendo de una mezcla de origen biológico (C) (mezcla biológica) que contiene ésteres de ácidos grasos y opcionalmente cantidades de ácidos grasos libres. El esquema de la Figura 1 está de acuerdo con lo descrito anteriormente en relación con los pasos de hidrodeseoxigenación (reactor DEOX), purificación mediante un separador de alta presión y lavado (SEP) e hidroisomerización (reactor ISOM). En el esquema, después del reactor de hidroisomerización, también existen los pasos de separación subsiguientes, por medio de un destilador separado, para aislar el gasóleo obtenido. La línea discontinua representa un posible reciclaje del efluente derivado del primer paso.

Se proporcionan algunos ejemplos de realización práctica del proceso objeto de la presente invención para una descripción más detallada para fines puramente ilustrativos de aspectos particulares de la invención, que sin embargo no pueden considerarse de ningún modo como limitantes del alcance general de la invención.

EJEMPLO 1 - Preparación del catalizador Pt/MSA

Reactivos y materiales

Los siguientes reactivos comerciales se usaron en las preparaciones descritas a continuación:

Hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH)	SACHEM
tri-isopropóxido de aluminio	FLUKA
tetra-etilsilicato	DYNAMIT NOBEL
alúmina (Versal 250, Pseudo-Bohemita)	LAROCHE
metilcelulosa (METHOCEL)	FLUKA

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

Ejemplos preparativos

(i) Preparación del gel de sílice-alúmina

5 Un reactor de 100 litros se lavó preliminarmente con 75 litros de una solución al 1% en peso de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) en agua desmineralizada, manteniendo el líquido bajo agitación durante 6 horas a 120 °C. La 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 triisopropóxido de aluminio (2,94 moles). La mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene bajo agitación a esta temperatura durante 1 hora, para obtener una solución límpida.

10 La temperatura de la solución se lleva a 90 °C y se añaden rápidamente 31,1 kg de tetraetilsilicato (149 moles). El reactor se cierra y la velocidad de agitación se regula a aproximadamente 1,2 m/s, manteniendo la mezcla bajo agitación durante tres horas a una temperatura que oscila entre 80 y 90 °C, con el control regulado por termostato para eliminar 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:

20
$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 101 \\ \text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 &= 0,093 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 21 \end{aligned}$$

ii) Preparación del producto extruido

25 Se cargan 1150 g de alúmina (Versal 150), previamente secada durante 3 horas al aire a 150 °C, y 190 g de metilcelulosa, en un mezclador de arado de 10 litros, mantenido a una velocidad de agitación de 70-80 revoluciones por minuto. Se añaden durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos, 5 kg del gel de sílice-alúmina preparado como se describe anteriormente y reposado durante aproximadamente 20 horas, y la mezcla se deja bajo 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 posterior extrusión.

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

35 Se obtiene así un ácido poroso sólido, que consiste esencialmente en sílice/alúmina (rendimiento del 95% respecto a los correspondientes reactivos iniciales), que tiene una BET de 608 m²/g.

III) Impregnación del vehículo con platino

40 Se vierten 12,1 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,6 M que contiene 4,5 g/l de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, 0,133 mmol) con agitación lenta en un recipiente de vidrio que contiene 10 g del sólido poroso preparado como se describió anteriormente. La mezcla así obtenida se deja bajo agitación durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego se evapora el agua a 60 °C en una corriente de aire durante un período de tiempo de aproximadamente 1 hora. El sólido obtenido se seca luego manteniéndolo a 150 °C durante dos horas, y se calcina calentando en un horno de mufla en una corriente de aire, desde temperatura ambiente hasta 500 °C durante un período de tres horas. Al final, se obtiene un catalizador soportado, que se usa en el paso de hidroisomerización descrito en el Ejemplo 3 a continuación, que tiene las siguientes características:

50
$$\begin{aligned} &59,8\% \text{ en peso de sílice-alúmina amorfa (relación molar SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102), \\ &39,9\% \text{ en peso de alúmina (pseudobohemita)} \\ &0,3\% \text{ en peso de platino} \\ &55 \text{ Volumen de poro: } 0,6 \text{ ml/g} \\ &\text{BET: } 600 \text{ m}^2/\text{g} \\ &\text{Resistencia al aplastamiento } 10 \text{ kg/cm (radial); } 90 \text{ kg/cm}^2 \text{ (axial)} \end{aligned}$$

Ejemplo 2 – Paso de hidrodeshidrogenación (HDO)

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

65 El aceite vegetal se alimenta durante la primera etapa con hidrógeno a favor de corriente en presencia del catalizador de hidrogenación comercial UOP UF 210 basado en NiMo/Al₂O₃ en forma de sulfuro. La sulfuración del

catalizador se efectúa in situ usando gasóleo que contiene dimetildisulfuro (DMDS) en una concentración que varía progresivamente de 3 a 9% en peso, a una temperatura que varía progresivamente dentro del rango de 230 a 370 °C y una presión de 70 bar, con una relación H₂/gasóleo de 1300 NI/l y LHSV de 0,8 horas⁻¹. El aceite vegetal se alimenta al reactor en presencia de una pequeña cantidad de DMDS (0,025%) para mantener el catalizador en forma de sulfuro.

La materia prima y el hidrógeno fluyen hacia el reactor en un modo descendente.

Las condiciones de funcionamiento utilizadas son las siguientes:

- Temperatura media: 340-350 °C
- LHSV: 1 hora⁻¹
- Presión: 35 bar
- H₂/aceite 1500 NI/l

Tabla 1

	Aceite de soja refinado	Aceite de palma refinado
Ácido palmático % * (C16-0)	13,06	41,41
Ácido esteárico % * (C18-0)	0,84	2,55
Ácido oleico % * (C18-1)	27,09	42,17
Ácido linoleico % * (C18-2)	53,63	8,21
Ácido linoléico % * (C18-3)	5,11	3,51
Ácido araquídico % (C20-0)	0,07	0,07
Acidez (mgKOH/g)	0,11	1,2
H ₂ O (ppm)	2200	600
Na (ppm)	0,3	2,6
K (ppm)	0,3	0,6
Ca (ppm)	0,3	0,6
Mg (ppm)	0,1	0,1
Al (ppm)	<0,1	<0,1
P (ppm)	0,65	0,25
Fe (ppm)	<0,1	0,2
Cu (ppm)	<0,1	<0,1

* el primer número entre paréntesis indica los átomos de carbono , el segundo la insaturación.

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

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

Tabla 2

5	Hidrodeseoxig. del aceite de soja	Hidrodeseoxig. del aceite de palma
Densidad (g/ml)	0,7916	0,7848
Carbono (% p/p)	84,64	84,96
Hidrógeno (% p/p)	14,83	14,92
Nitrógeno (ppm)	<1	<1
Azufre (ppm)	3	<1
Oxígeno (por diferencia,%)	0,5	0,12
H ₂ O (después de la anhidricación; ppm)	100	20
Compuestos mono aromáticos (%)	2,9	0,2
Compuestos di aromáticos (%)	0,5	<0,1
Compuestos tri aromáticos (%)	0,1	<0,1
Compuestos aromáticos totales (%)	3,5	0,2
Punto de enturbiamiento	21	19
Gasolina en la materia prima (180 °C, %)	0	0
Gasóleo de la materia prima (180-380 °C, %)	96	99
Productos pesados en la materia prima (340+ °C, %)	5	2
Productos pesados en la materia prima (380+ °C, %)	4	1
Destilación simulada (ASTM D2887)		
Punto de ebullición inicial, ° C	173	235
2%	269	270
5%	272	271

(continuación)

5	Hidrodesoxig. del aceite de soja	Hidrodesoxig. del aceite de palma
10%	288	272
50%	309	303
90%	324	320
95%	351	320
98%	412	341
Punto de ebullición final ° C	462	422
Distribución de parafina (% en peso)		
n-parafinas total	90,92	98,93
n-parafinas C11-	0,85	0,16
n-parafinas C12-C20	87,7	98,47
n-parafinas C20+	2,4	0,3
Distribución de parafinas lineales (% en peso)		
C14	0,19	0,7
C15	6,99	15,06
C16	4,32	27,19
C17	47,29	20,17
C18	27,8	34,09
C19	0,64	0,32
C20	0,39	0,36

Ejemplo 3 - Paso de hidroisomerización

- 5 El producto obtenido en el paso de desoxigenación descrita en el Ejemplo 2, que contiene 100 ppm de H₂O residual, se trata en equivalencia con hidrógeno en presencia del catalizador Pt/MSA preparado en el ejemplo anterior 1. Se indican las condiciones de funcionamiento utilizadas en la tabla 3

Tabla 3

	Producto hidrodesoxigenado del aceite de soja	Producto hidrodesoxigenado del aceite de palma
Temperatura	345 °C	360°C
LHSV	2 horas ⁻¹	2 horas ⁻¹
presión	35 bar	35 bar
H ₂ /HC	1000 NI/I	1000 NI/I
envejecimiento del catalizador	200-300 horas	1700-2000 horas

- 10 El efluente del reactor de hidroisomerización consiste en una fase gaseosa y una fase líquida, las dos fases se separan en un separador de gas/líquido, la fase gaseosa, analizada por GC, consiste en parafinas ligeras C₃/C₄ (LPG), mientras que la fase líquida separada, que contiene parafinas con un número de átomos de carbono que varía de 5 a 20, se analiza mediante GC para evaluar el grado de isomerización, que, en estas condiciones de operación, es del 70% para el producto derivado del aceite de soja y 80% para el producto derivado del aceite de palma y se utiliza para evaluar la curva de destilación.

- 15 El producto de hidrocarburo se envía luego a una columna de destilación para separar la fracción de gasolina (10% en peso para el producto derivado del aceite de soja, 19,8 para el producto derivado del aceite de palma) de la fracción de diésel (90 % en peso para el producto derivado del aceite de soja, 81,2% en peso para el producto derivado del aceite de palma). Esta última fracción, que contiene parafina con un número de átomos de carbono que varía de 12 a 20, se caracterizó y las propiedades principales se indican en la Tabla 4 a continuación:

25 Tabla 4

Propiedad	Método	Hidroisomerización del aceite de soja	Hidroisomerización del aceite de palma
Densidad @ 15 ° C (kg/m ³)	ASTM D4052	783,9	777,7
Azufre (mg/kg)	EN ISO 20846	<3	<3
Nitrógeno (mg/kg)	ASTM 4629,	1	<0,3
Contenido de isoparafina (% en peso)	Cromatog. gas	70	80
Compuestos aromáticos totales	EN 12916	<1	<1
Punto de enturbiamiento (°C)	ASTM D2500	-1,4	-15,2
Punto de obstrucción del filtro frío °C	EN 116	-5	-16
Punto de escurrimiento (°C)	ASTM D6892	-3	-15
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	3,093	2,627

ES 2 808 204 T3

(continuación)

Propiedad	Método	Hidroisomerización del aceite de soja	Hidroisomerización del aceite de palma
Acidez (mg KOH/g)	ASTM 664	<0,1	<0,1
Número de bromo	ISO-3829	<0,1	<0,1
Agua (mg/kg)	EN ISO 12937	30	10
Número de cetano	EN ISO 5165	> 76	> 76
CI4	EN ISO 4264	93	90
IQT	pr EN 15195	84	---
Destilación (°C)	ASTM D86		
Pei		239	221
T5		262	238
T10		267	246
T20		274	255
T30		279	262
T40		283	267
T50		285	271
T60		287	274
T70		289	277
T80		291	280
T90		295	285
T95		300	289
Pef		314	294

Las fracciones así obtenidas se usan en los siguientes ejemplos, como componentes de origen biológico, para preparar la composición de hidrocarburos de acuerdo con la presente invención.

5

Ejemplo 4

Las fracciones de diésel utilizadas para preparar las composiciones de acuerdo con el proceso de la presente invención se enumeran y describen en las siguientes tablas 5 y 6.

10

Tabla 5

Calidad de las fracciones de diésel	Descripción de la fracción de diésel
A	gasóleo SR desulfurado
B	gasóleo industrial desulfurado a alta densidad
C	gasóleo industrial desulfurado a baja densidad
D	gasóleo industrial incluyendo componentes de craqueo
E	LCO desulfurado
F	0,89 B + 0,11 E
G	0,89 C + 0,11 E
H	0,89 D + 0,11 E
I	gasóleo industrial, pruebas comparativas

Tabla 6

Propiedad	Método	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Densidad 15 °C (kg/m ³)	ASTM D4052	837,2	827,1	841,4	843,5	909,6	836,2	849,1	850,9	842,7
Azufre (mg/kg)	EN ISO 20846	22	3	52	12	8	3	47	12	287
Punto de enturbiamiento (°C)	ASTM D2500	-2,9	-4,4	-0,9	-0,8	-15,0	-6,9	-2,5	-2,1	-2,0
Punto de taponamiento del filtro frío (°C)	EN 116	-4	-5	-2	-2	-15	-8	-4	-4	-3
Punto de escurrimiento (°C)	ASTM D6892	-3	-9	-3	-6	-18	-12	-6	-6	
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	3,522	3,193	3,746	3,115	3,093				
número de cetano	EN ISO 5165	54,6			50,6	27,5				49,5
índice de cetano	EN ISO 4264	57,9	61,3	57,5	51,2	30,5				50,7

ES 2 808 204 T3

(continuación)

Propiedad	Método	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Destilación (°C)	ASTM D86									
Pei		210	205	189	202	198				180
T5		234	233	237	218	242				200
T10		244	242	247	227	249				212
T20		257	253	261	239	258				
T30		267	261	271	249	264				244
T40		276	270	281	260	269				
T50		284	279	291	270	275				274
T60		293	288	302	282	281				
T70		303	300	314	295	288				305
T80		315	314	329	311	297				
T90		334	333	347	334	312				343
T95		354	348	362	354	324				359
Pef		367	356	370	370	336				

Las Tablas 5 y 6 también describen la fracción E, una fracción de LCO desulfurada, que se usa como tal y se mezcla con fracciones diésel, como componentes para preparar la composición de hidrocarburos de acuerdo con el proceso de la presente invención, en particular la fracción F, consiste en un 89% en volumen de gasóleo B y 11% en volumen de la fracción E, la fracción G consiste en un 89% en volumen de la fracción C y 11% en volumen de la fracción E, la fracción C consiste en un 89% en volumen de la fracción D y 11% en volumen de la fracción E. Las fracciones mostradas en estas tablas se mezclan con diferentes porcentajes de volumen de los componentes de origen biológico obtenidos del ejemplo 3.

La Tabla 7 a continuación indica las características del punto de enturbiamiento (CP), punto de obstrucción de filtro frío (POFF), el punto de escurrimiento (pp) y el número de cetano de la composición de hidrocarburos resultante.

En particular, la primera columna indica la fracción de diésel usada para preparar la composición de hidrocarburos, la segunda columna indica su concentración en volumen, con respecto al volumen total, la tercera columna indica la concentración del componente de origen biológico, de acuerdo con el ejemplo 3 y la cuarta columna indica el origen del componente de un origen biológico:

Tabla 7

Fracción diésel	Fracc. de vol. fracción diésel	Fracc. de vol. de aceite hidroisomer.	Origen aceite hidroisomer.	cp	POFF	pp	NC
	0	1	soja	-1,4	-5	-3	> 76
	0	1	palma	-15,2	-16	-15	> 76
A	1	0		-2,9	-4	-3	55
A	0,87	0,13	soja	-3,9	-6	-6	58
A	0,81	0,19	soja	-4,3	-8	-6,	60
B	1	0		-4,4	-5	-9	
B	0,90	0,10	soja	-6,4	-8	-9	
B	0,5	0,5	soja	-7,3	-11	-6	
B	0,25	0,75	soja	-5,3	-8	-3	
C	1	0		-0,9	-2	-3	
C	0,9	0,1	soja	-2,6	-5	-6	
C	0,5	0,5	soja	-6,4	-10	-6	
C	0,25	0,75	soja	-4,9	-8	-3	
D	1	0		-0,8	-2	-6	51
D	0,87	0,13	soja	-2,1	-4	-6	55
D	0,74	0,26	soja	-3,1	-7	-6	56
D	0,50	0,50	soja	-6,0	-10	-6	67
D	0,25	0,75	soja	-5,3	-9	-6	76
E	1	0		-15,0	-15	-18	
E	0,25	0,75	palma	-17,8	-21	-18	
F	1	0		-6,9	-8	12	
F	0,9	0,1	soja	-7,4	-9	-9	
G	1	0		-2,5	-4	-6	
G	0,9	0,1	soja	-3,7	-6	-6	
H	1	0		-2,1	-4	-6	
H	0,9	0,1	soja	-2,4	-5	-6	

Es evidente que las composiciones de hidrocarburos resultante de la combinación de las fracciones de diésel A, B, C, D y E con el componente de origen biológico obtenido en el Ejemplo 3, tiene mejores características con respecto al punto de enturbiamiento y POFF en comparación con el componente único de la composición; también en el caso del punto de escurrimiento, existe un fenómeno análogo, principalmente con las mezclas A y C. La misma mejora también se encuentra en las composiciones de combustible F, G y H, que son los combustibles B, C y D, respectivamente. enriquecido con LCO. En lo que respecta al cetano, como se puede ver, actúa como un mejorador.

Ejemplo 6

El siguiente ejemplo muestra los ahorros que se pueden obtener en términos de cantidad de aditivo mejorador de POFF, cuando una muestra se mezcla con la fracción diésel A con un componente de origen biológico preparado de acuerdo con el Ejemplo 3. En particular, la tabla muestra que la adición de la fracción A del componente de origen biológico a partir de la soja preparada en el Ejemplo 3, en una cantidad que aumenta de 0,13 a 0,19 en volumen, permite una disminución correspondiente en la cantidad de mejorador de POFF necesaria para obtener un POFF de -12 °C. El mejorador de POFF es un producto comercial basado en polímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Tabla 8

Fracción diésel	fracción de volumen de la fracción diésel	Fracción de volumen de aceite hidroisomeriz.	aditivo mg/kg			POFF (° C)			mg/kg -12 °C
			0	100	200	-4	-9	-13	
A	1	0	0	100	200	-4	-9	-13	175
A	0,87	0,13	0	75	150	-6	-10	-14	113
A	0,87	0,19	0	75	150	-8	-9	-14	120

La primera columna indica la fracción de volumen de combustible A, la segunda columna la fracción de volumen de la mezcla de hidrocarburos de la soja obtenida del Ejemplo 3, la tercera columna la cantidad de mejorador utilizado, la cuarta columna la tendencia de la POFF correspondiente y la última columna la cantidad de mejorador necesario para obtener una cantidad de POFF de -12 °C en relación con la composición de hidrocarburos analizados.

Ejemplo 7 (comparativo)

Se preparan composiciones de diésel de acuerdo con EP 1674552, mezclando gasóleo de origen industrial I, descrito en la Tabla 6, con un biodiésel de aceite de palma, es decir, el éster metílico del aceite de palma (POME) que tiene las características que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Propiedad	Método	
Densidad @ 15 °C (kg/m³)	ASTM D4052	876,9
Azufre (mg/kg)	EN ISO 20846	<3
Punto de enturbiamiento (°C)	ASTM D2500	12,0
Punto de taponamiento del filtro frío °C	EN 116	9
Punto de escurrimiento (°C)	ASTM D6892	13
Viscosidad a 40 ° C (cSt)	ASTM D445	4,510
Agua (mg/kg)	EN ISO 12937	290
número cetano	EN ISO 5165	62
Ci4	EN ISO 4264	57
Destilación (°C)	ASTM D86	
Pei		313
T5		322
T10		324
T30		326
T50		327
T70		330
T90		336
T95		346
Pe _f		347

La Tabla 10 indica las características de las mezclas del componente 1 con POME

Tabla 10

Fracción de diésel	fracción de volumen de la fracción diésel	Fracción de volumen POME	Cp (°C)	POFF (°C)
	0	1	12,0	9
I	1	0	-2,0	-3 1
I	0,95	0,05	-1,0	- 6

(continuación)

Fracción de diésel	fracción de volumen de la fracción diésel	Fracción de volumen POME	Cp (°C)	POFF (°C)
I	0,90	0,1	-0,7	-6
I	0,80	0,2	3,7	-1

Es evidente que la composición resultante no muestra ninguna mejora en términos de punto de enturbiamiento (Cp) con respecto a los componentes individuales, y la mejora obtenida en el POFF es en menor medida con respecto a lo que se puede obtener con la composición preparada usando el proceso de la presente invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición de hidrocarburos, que contiene un componente de petróleo (A) y un componente de origen biológico (B), en el que dicho componente (A) es una mezcla de fracciones de diésel con un POFF en el rango de +8 a -15 °C, dicho componente (B) que tiene un POFF en el rango de -25 a + 5 °C, y un punto de enturbiamiento de -20 a +5 °C, está presente en una cantidad de hasta un 75% en volumen con respecto a la composición total y se prepara a partir de una mezcla de origen biológico (C) que contiene ésteres de ácidos grasos, con posibles alícuotas de ácidos grasos libres, comprendiendo dicho proceso los siguientes pasos:
- 1) hidrodeshoxigenar la mezcla de origen biológico (C);
 - 2) hidroisomerizar la mezcla resultante del paso (1), después de una posible separación del flujo de agua y gas a una temperatura que oscila entre 250 y 380 ° C y una presión de hidrógeno de 2,5 a 5,0 MPa, en presencia de un catalizador soportado que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente en una mezcla con uno o más metales del grupo VI, para obtener dichos componentes de origen biológico (B);
 - 3) mezclar dicho componente de petróleo (A) con dicho componente de origen biológico (B);
- en el que dicha composición de hidrocarburos se caracteriza por un POFF mejorado con respecto al de los componentes individuales, dicha mejora varía de 1 a 8 ° C con respecto al POFF del componente de petróleo (A), y por un punto de enturbiamiento mejorado de 1 a 6 °C con respecto al de los componentes individuales.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha hidroisomerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico que comprende:
- a. un vehículo de naturaleza ácida, que comprende una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de 500 m²/g, un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g, un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,
 - b. un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el componente (B) está presente en una cantidad de hasta un 40% en volumen con respecto a la composición total.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fracción de diésel se selecciona de destilados medios.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la fracción de diésel se selecciona de destilados que tienen un punto de ebullición que varía de 180 a 380 °C.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 4 o 5, en el que la fracción de diésel se selecciona de gasóleos de la destilación primaria, gasóleos de destilación al vacío, gasóleos de craqueo térmico o catalítico, combustibles procedentes de procesos Fischer-Tropsch, combustibles de origen sintético y mezclas de los mismos.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fracción de diésel es un gasóleo desulfurado que proviene del craqueo catalítico de lecho fluido (LCO).
8. El proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente de petróleo (A) es una fracción de diésel o una mezcla de fracciones de diésel hidrogenadas.
9. El proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente de petróleo (A) comprende una o más fracciones diésel en la mezcla con un gasóleo desulfurado que proviene de craqueo catalítico de lecho fluido (LCO).
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contiene aditivos.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dichos aditivos se seleccionan del grupo que consiste en mejoradores del comportamiento en frío, mejoradores del rendimiento antiespuma, mejoradores del número de cetano, agentes anticorrosión, detergentes, aditivos para mejorar la lubricidad, agentes antioxidantes, agentes antidesgaste; agentes antiestáticos.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla de origen biológico (C) es una mezcla de origen vegetal o animal.
13. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 12, en donde los ésteres de ácidos grasos, contenidos en las mezclas de origen biológico (C) son triglicéridos de ácidos grasos, en donde la cadena de hidrocarburos del ácido graso contiene de 12 a 24 átomos de carbono y es mono o poliinsaturado.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la mezcla de origen biológico (C) puede seleccionarse

de aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales, aceites de pescado o mezclas de los mismos.

- 5 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que los aceites o grasas vegetales, posiblemente derivados de plantas seleccionadas por ingeniería genética, se seleccionan de aceites de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de palma, soja, cáñamo, oliva, aceite de linaza, colza, maní, aceite de ricino, aceite de coco o aceites grasos contenidos en aceites reciclados de madera de pino ("aceite alto") y grasas de la industria alimentaria y mezclas de los mismos, y los aceites o grasas animales se seleccionan entre manteca de cerdo, sebo, grasas lácteas, aceites reciclados o grasas de la industria alimentaria y mezclas de los mismos.
- 10 16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las mezclas de origen biológico (C) se mezclan con uno o más hidrocarburos antes de alimentar el paso (1).
- 15 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el paso (1) se efectúa en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación que contiene un vehículo y uno o más metales seleccionados de los metales de los grupos VIII y VIB.
- 20 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el metal o metales contenidos en el catalizador del paso (1) se seleccionan de Pd, Pt, Ni, o de los pares de metales, Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo y Co-W.
- 25 19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el catalizador de el paso (1) se selecciona de las composiciones catalíticas Ni-Mo-P sobre zeolita, Pd/zeolita, Pt/MSA.
20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el paso (1) se efectúa a una presión que varía de 25 a 70 bares, a una temperatura que varía de 240 a 450 °C.
- 30 21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, en el que los catalizadores basados en Ni-Mo, Ni-W, Co-Co-Mo y W se sulfuran antes de usarse.
- 35 22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la mezcla de origen biológico (C) se somete a un pretratamiento antes de alimentar el paso (1), en donde dicho pretratamiento se efectúa por medio de adsorción, tratamiento con resinas de intercambio iónico o lavados ligeramente ácidos.
23. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla resultante del paso (1) se somete a tratamiento de purificación antes de ser hidroisomerizada, en donde el tratamiento de purificación comprende un paso de separación y un paso de lavado.
- 40 24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en el que, en el paso de separación, la mezcla resultante del paso (1) se envía a un separador de gas-líquido a alta presión para recuperar una fase gaseosa y una fase líquida.
- 45 25. El proceso de acuerdo con la reivindicación 24, en el que la fase líquida separada en el separador de alta presión, formada por una fracción de hidrocarburo, que consiste esencialmente en parafinas lineales con un número de átomos de carbono que varía de 14 a 21, se lava con hidrógeno o nitrógeno o un hidrocarburo gaseoso, en un separador, antes de alimentar el paso de hidroisomerización posterior (2).
- 50 26. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso (2) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un sistema catalítico que comprende uno o más metales del Grupo VIII mezclados con uno o más metales del Grupo VI.
27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el paso (2) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y una composición catalítica que comprende:
- 55 a. un vehículo de naturaleza ácida, que comprende una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 30 a 500, un área de superficie mayor de 500 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g , un diámetro medio de poro inferior a 40 Å,
- b. un componente metálico que contiene uno o más metales del grupo VIII, posiblemente mezclado con uno o más metales del grupo VIB.
- 60 28. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o 27, en el que en el paso (2) la sílice-alúmina contenida en el vehículo de naturaleza ácida (a), tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía de 50 a 300.
29. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o 27, en el que en el paso (2) la sílice-alúmina contenida en el vehículo de naturaleza ácida (a) tiene una porosidad que varía de 0,3 a 0,6 ml/g .
- 65 30. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o 27, en el que en el paso (2) el componente de naturaleza ácida (a) del sistema catalítico tiene la forma de un producto extruido que contiene un aglutinante.

31. El proceso de acuerdo con la reivindicación 30, en el que en el paso (2) el componente de naturaleza ácida (a) del sistema catalítico en forma de un producto extruido que contiene un aglutinante, se prepara mediante un proceso que comprende los siguientes pasos

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

10 SiO_2/Al_2O_3 de 30/1 a 500/1
TAA-OH/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1
 H_2O/SiO_2 de 5/1 a 40/1

15 (B) calentar la solución así obtenida para causar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla A con una viscosidad que varía de 0,01 a 100 Pa seg;

(C) agregar a la mezcla A, primero un aglutinante que pertenece al grupo de bohemitas o pseudo-bohemitas en una relación en peso con la mezcla A que varía de 0,05 a 0,5, y luego un ácido mineral u orgánico en una cantidad que varía de 0-5 a 8,0 g por 100 g de aglutinante para obtener una mezcla B;

20 (D) calentar la mezcla B obtenida en el punto (C), bajo agitación, a una temperatura que oscila entre 40 y 90 °C, hasta obtener una pasta homogénea, que se somete a extrusión y granulación para obtener un producto extruido;

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

32. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en el paso (2) el sistema catalítico contiene como componente metálico (b) uno o más metales del Grupo VIII seleccionados de Pt, Pd, Ni, Co.

30 33. El proceso de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el sistema catalítico contiene uno o más metales del Grupo VIII y uno o más metales del Grupo VIB, dichos metales del grupo VIII se seleccionan entre Ni y Co.

35 34. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, 32 o 33, en el que en el paso (2) el sistema catalítico contiene como componente metálico (b) uno o más metales del grupo VIII y uno o más metales del grupo VIB y el metal del grupo VIB se selecciona de Mo y W.

35 35. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que, en el sistema catalítico del paso (2), el metal del grupo VIII está en una cantidad que varía del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total del catalizador.

40 36. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que, en el sistema catalítico del paso (2), el metal del Grupo VIB está en una cantidad que varía del 1 al 50% en peso con respecto al peso total del catalizador.

45 37. El proceso según la reivindicación 2, en el que en el paso (2) el sistema catalítico comprende uno o más metales del Grupo VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina, amorfo bajo rayos X, que tiene una relación molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie en el rango de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro, principalmente dentro del rango de 10 a 30 Å.

50 38. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en el paso (2) el sistema catalítico comprende uno o más metales del Grupo VIII y un vehículo calcinado de gel de sílice y alúmina, amorfo bajo rayos X, que tiene una relación molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie en el rango de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro de hasta 0,8 ml/g y un diámetro de poro promedio dentro del rango de 10 a 40 Å.

55 39. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en el paso (2) el sistema catalítico contiene uno o más metales seleccionados entre Pt, Pd, Ir, Ru, Rh y Re y un vehículo de sílice-alúmina, amorfo bajo rayos X, que tiene una relación molar SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área superficial mayor de 500 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 1,3 ml/g y un diámetro de poro promedio menor de 40 Å.

60 40. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en el paso (2) el sistema catalítico comprende una mezcla de metales de los Grupos VIB y VIII y un vehículo de gel de sílice y alúmina, amorfo bajo rayos X, que tiene una relación molar de SiO_2/Al_2O_3 que varía de 30 a 500, un área de superficie en el rango de 500 a 1000 m^2/g , un volumen de poro que varía de 0,3 a 0,6 ml/g y un diámetro de poro dentro del rango de 10 a 40 Å.

41. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el paso de hidroisomerización (2) se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.

65 42. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso (2) se lleva a cabo a una temperatura que varía de 280 a 380 °C.

43. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el paso (2) el rango de presión es de 30 a 50 bar.
44. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el paso (2) se lleva a cabo con un LHSV que varía de 0,5 a 2 hr⁻¹ y con una relación H₂/HC de entre 200 y 1,000 hr⁻¹.
- 5

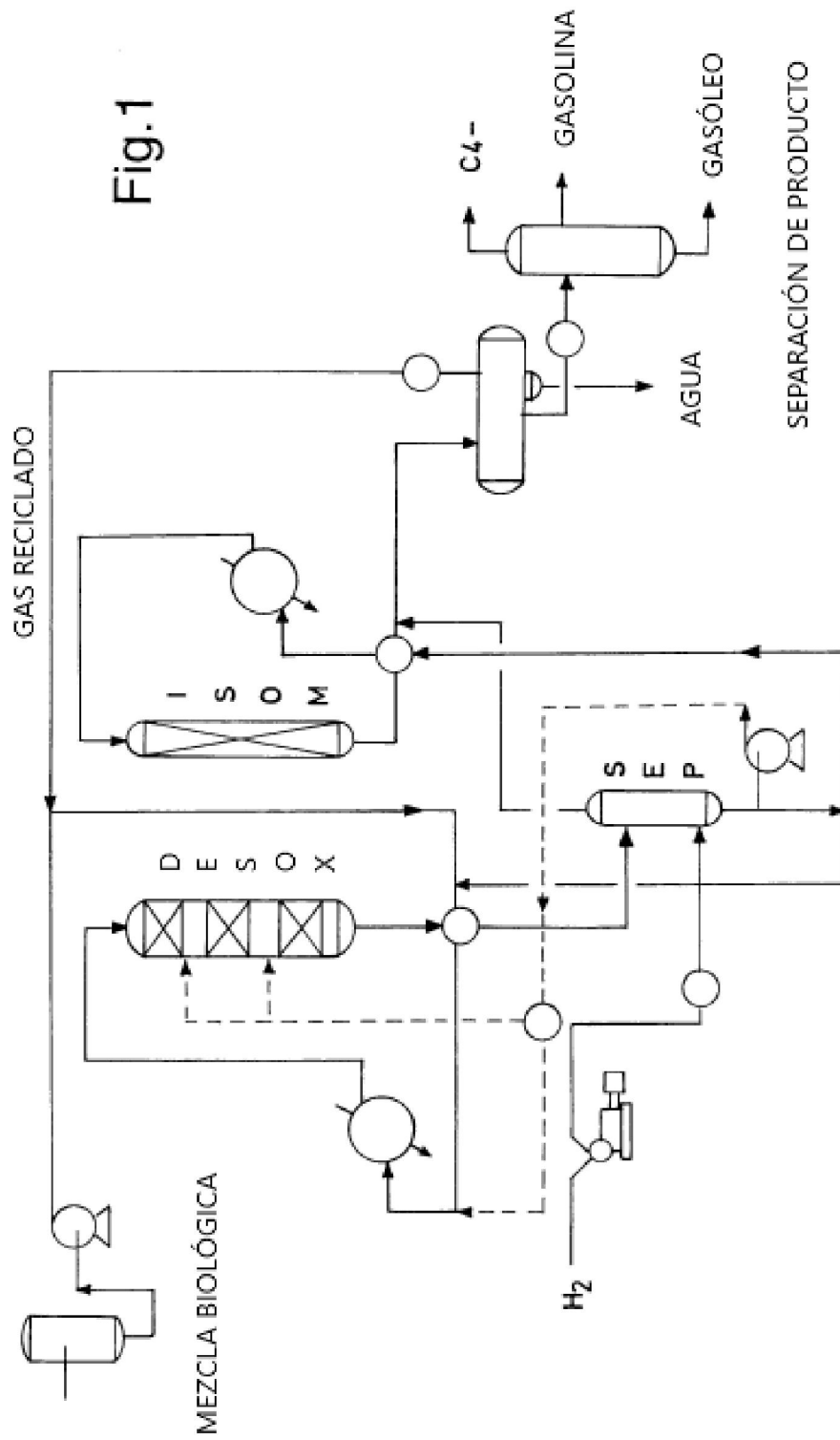


Fig.1