

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 112**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2012 PCT/FI2012/050385**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2012 E 12722398 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023 EP 2699652**

54 Título: **Procedimiento catalítico para producir hidrocarburos a partir de bioaceites**

30 Prioridad:

18.04.2011 US 201161476521 P

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

19.06.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NOUSIAINEN, JAAKKO;
RISSANEN, ARTO;
GUTIERREZ, ANDREA;
LINDBERG, TEEMU;
LAUMOLA, HELI y
KNUUTTILA, PEKKA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 944 112 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento catalítico para producir hidrocarburos a partir de bioaceites

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir material de origen biológico en hidrocarburos tales como componentes de combustible por un método catalítico.

10 **Antecedentes**

El documento WO 2010/028717 A2 se refiere a un procedimiento y catalizador de hidrogenación para producir combustibles de diésel y de nafta.

15 **Breve descripción de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para convertir material de alimentación biológico en por lo menos un hidrocarburo útil como combustible y/o aditivo para combustible.

20 El objetivo de la invención se logra mediante un método caracterizado por lo expuesto en la reivindicación independiente. Las formas de realización preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

25 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 ilustra la relación de mezclamiento gradual de los catalizadores de hidroxigenación (HDO) e hidroxeparafinado (HDW).

30 La figura 2 representa un aparato que comprende un reactor en el que el sistema catalítico se empaqueta en dos capas separadas en el reactor.

La figura 3 representa un aparato que comprende un reactor y un separador de sulfuro de hidrógeno.

35 **Descripción detallada de invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una mezcla de hidrocarburos como se describe en la reivindicación 1.

40 El material de alimentación de origen biológico puede ser cualquier tipo de material de origen animal y/o vegetal adecuado para producir componentes de combustible. En una forma de realización, el material de alimentación se selecciona de entre el grupo que consiste en:

- 45 a) grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado;
- 50 b) ácidos grasos o ácidos grasos libres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos, mediante hidrólisis, transesterificación, o pirólisis;
- 55 c) ésteres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado; y mezclas de los mismos, mediante transesterificación;
- 60 d) sales metálicas de ácidos grasos obtenidos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos, mediante saponificación;
- e) anhídridos de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos;
- 65 f) ésteres obtenidos mediante esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal, animal y de pescado con alcoholes;
- g) alcoholes grasos o aldehídos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas

de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos;

- 5 h) grasas y aceites de calidad alimentaria reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidas mediante ingeniería genética;
- i) ácidos dicarboxílicos o polioles que incluyen dioles, hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos, y los compuestos de azufre di- o multifuncionales correspondientes, los compuestos de nitrógeno di- o multifuncionales correspondientes;
- 10 j) compuestos derivados de algas, y
- k) mezclas de las materias primas anteriores.

15 En una forma de realización de la invención, el material de alimentación biológico se basa en un aceite/grasa no comestible. En otra forma de realización, el material de alimentación comprende aceite vegetal. En otra forma de realización, el aceite vegetal se obtiene como subproducto de la industria forestal.

20 En una forma de realización de la invención, el material de alimentación se compone sustancialmente de aceite de pulpa de madera ("aceite de pulpa de madera") bruto. El término usado para este tipo de material de alimentación es "aceite de pulpa de madera" o "material a base de aceite de pulpa de madera" o "aceite de pulpa de madera bruto" o "CTO". El CTO se compone principalmente de compuestos orgánicos que contienen oxígeno, tanto saturados como insaturados, tales como colofonias, insaponificables, esteroides, ácidos de colofonia (principalmente ácido abiético y sus isómeros), ácidos grasos (principalmente ácido linoleico, ácido oleico, y ácido linolénico), alcoholes grasos, esteroides, y otros derivados de hidrocarburos alquílicos. El CTO está esencialmente libre de triglicéridos. Por lo general, el CTO asimismo contiene cantidades menores de impurezas como compuestos inorgánicos de azufre, metales residuales tales como Na, K, Ca, y fósforo. La composición del CTO varía según la especie de madera específica. El CTO deriva de la pulpa de madera de coníferas. El término CTO asimismo cubre el aceite de jabón. El aceite de jabón es un término que se refiere a la fase oleosa obtenida del jabón de aceite de pulpa de madera por neutralización (típicamente a un pH de 7 a 8), mientras que el aceite de pulpa de madera se obtiene a partir del jabón de aceite de pulpa de madera mediante acidificación (típicamente a un pH de 3 a 4).

35 En la presente invención, la materia prima se puede purificar antes de que se someta a tratamientos adicionales, o se puede usar en forma no purificada. La purificación puede llevarse a cabo de cualquier manera apropiada, tal como por medio de lavado con líquido de lavado, filtrado, destilación, desgomado, eliminación de alquitrán, evaporación, etc. Además, puede usarse una combinación de los métodos de purificación mencionados anteriormente. Dichos métodos de purificación son bien conocidos en la técnica, y no se exponen en la presente memoria con mayor detalle. La purificación de la materia prima puede facilitar la realización del procedimiento de la invención. En caso de que la materia prima comprenda CTO, el contenido de cualquier sustancia nociva, tales como iones metálicos, azufre, fósforo, y residuos de lignina en el CTO, se reduce mediante la purificación.

45 Asimismo es bien conocido en el campo de la refinería el uso de lechos protectores con materiales activos para la eliminación de compuestos dañinos tales como venenos de catalizadores inorgánicos antes de cualquier reactor de hidrogenación, para prolongar la vida de los catalizadores. Dichos lechos protectores para la purificación de la alimentación pueden proporcionarse en una etapa separada antes de la etapa real de hidrogenación/isomerización/hidrocraqueo.

50 En una forma de realización de la invención, la cantidad total de material de alimentación o una parte del mismo comprende CTO purificado.

55 En el procedimiento de la presente invención, dos catalizadores separados, en forma diluida o sin diluir, se cargan en un reactor, siendo uno de los cuales un catalizador de hidrogenación o HDO y el otro un catalizador de hidrogenación o HDW, de modo que la proporción del catalizador de HDW crece hacia el fondo del reactor. Como se puede comprender a partir de la descripción y las figuras, el fondo del reactor se refiere al extremo de salida del reactor. En consecuencia, la parte superior del reactor se refiere al extremo de entrada del reactor.

60 En la presente invención, el catalizador de HDO se selecciona de entre un grupo que consiste en NiMo, CoMo, y una mezcla de NiMo y CoMo (NiMoCo). El soporte para el catalizador se selecciona de entre Al_2O_3 y $Al_2O_3-SiO_2$. En una forma de realización de la invención, se usa NiMo sobre un soporte de Al_2O_3 . En una forma de realización específica, el catalizador de HDO es NiMo sobre un soporte de Al_2O_3 con una adición de 10% de un catalizador de HDW, que es NiW sobre un soporte de Al_2O_3 .

65 En la presente invención, el catalizador de HDW es NiW sobre un soporte seleccionado de entre Al_2O_3 , zeolita, zeolita- Al_2O_3 , y $Al_2O_3-SiO_2$. En una forma de realización específica, se usa NiW sobre un soporte de Al_2O_3 . NiW es un catalizador de desparafinado que tiene la capacidad de realizar asimismo la hidrogenación y otras reacciones de hidrogenación de materiales de alimentación biológicos, que normalmente se realizan con

catalizadores de HDO (ver el documento WO 2011/148045).

Según la presente invención, los catalizadores de HDO y HDW usados para el tratamiento de hidroprocesamiento y la isomerización, respectivamente, se cargan/empaquetan en un solo reactor.

El reactor usado en la presente invención comprende por lo menos dos capas que contienen catalizador. En una realización de la invención, el reactor comprende tres capas de catalizador. Las capas que contienen catalizador o catalizadores pueden estar separadas entre sí con capas de material de lecho protector de material inerte. Los lechos protectores comprenden material adecuado, tal como Al_2O_3 , SiC, o perlas de vidrio.

En la presente invención, los catalizadores de HDO y HDW se mezclan y empaquetan en el reactor de manera que la proporción del catalizador de HDW crece gradualmente hacia el fondo del reactor. Una pequeña cantidad (1 - 6%) de catalizador de HDW se mezcla con el catalizador de HDO, y la mezcla se carga en la sección superior del reactor. En una forma de realización, la capa inferior comprende una cantidad menor (1 - 6%) de catalizador de HDO. En otra forma de realización, la sección superior del reactor se carga con una mezcla que contiene 5% de catalizador de HDW y 95% de catalizador de HDO. En otra forma de realización, las relaciones de los catalizadores de HDO y HDW cambian gradualmente, y la proporción del catalizador de HDW crece hacia el fondo del reactor, de modo que la capa de catalizador más baja del reactor contiene catalizador de HDW como único catalizador.

En una forma de realización de la invención, el reactor comprende dos capas de catalizador, en las que la superior contiene 5% de catalizador de HDW y 95% de HDO, y la inferior contiene 100% de catalizador de HDW. En otra forma de realización, el reactor comprende tres capas de catalizador, conteniendo la superior 5% de catalizador de HDW y 95% de catalizador de HDO, la intermedia 50% de HDO y 50% de HDW, y la inferior contiene 100% de catalizador de HDW. En otra forma de realización, el reactor comprende tres capas de catalizador, conteniendo la superior 5% de catalizador de HDW y 95% de catalizador de HDO, la intermedia 75% de HDW y 25% de HDO, y la inferior contiene 100% de catalizador de HDW. En otra forma de realización adicional, el reactor comprende cuatro capas de catalizador, conteniendo la superior 5% de catalizador de HDW y 95% de catalizador de HDO, las siguientes, 25% de catalizador de HDW y 75% de catalizador de HDO, y 50% de HDW y 50% de HDO, respectivamente, y la inferior contiene 100% de catalizador de HDW. En una forma de realización todavía más, el reactor comprende cinco capas de catalizador, conteniendo la superior 5% de catalizador de HDW y 95% de catalizador de HDO, las siguientes, 25% de catalizador de HDW y 75% de catalizador de HDO, 50% de HDW y 50% de HDO, y 75% de HDW y 25% de HDO, respectivamente, y la inferior contiene 100% de catalizador de HDW.

En una forma de realización de la invención, la capa de catalizador superior contiene 5 a 10% de catalizador de NiW y 90 a 95% de catalizador de NiMo, y la capa inferior contiene 100% de catalizador de NiW.

Los catalizadores se pueden diluir con medios inertes apropiados. Los ejemplos de medios inertes incluyen esferas de vidrio y sílice. En una forma de realización de la invención, por lo menos uno de los catalizadores se diluye con un material inerte. Por lo tanto, en una forma de realización, el reactor comprende dos capas de catalizador, en las que la superior comprende 5% de catalizador de HDW y 95% de HDO y material inerte, y la inferior comprende 100% de catalizador de HDW en forma diluida o sin diluir.

En una forma de realización de la invención, se dispone una capa de lecho protector inerte como la capa superior del reactor para unir elementos y/o compuestos dañinos para los catalizadores activos. En otra forma de realización, se dispone un lecho protector inerte como capa inferior del reactor. En una forma de realización adicional, se disponen lechos protectores inertes entre algunas o todas las capas de catalizador en el reactor. En incluso una forma de realización adicional, los lechos protectores inertes están dispuestos como la capa superior del reactor, entre todas las capas de catalizador, y como la capa inferior del reactor. El material de alimentación asimismo se puede dirigir a través de lecho o lechos protectores activos, como es habitual en la técnica.

En la figura 1 se ilustran ejemplos de reactores.

El empaquetamiento/carga del reactor se puede realizar como varias capas/lechos entre los que se puede conducir hidrógeno para controlar la temperatura. Los catalizadores en las capas separadas pueden estar formados por gránulos de catalizador de diferentes tamaños y formas. Además, las cantidades de catalizador de HDO y HDW activo, así como la cantidad de metales activos en el catalizador activo, pueden variar. En una forma de realización de la invención, la cantidad del catalizador o catalizadores activos y de los metales activos aumenta desde la parte superior del reactor hacia la parte inferior del reactor. En otra forma de realización, el tamaño de partícula de los catalizadores disminuye desde la parte superior del reactor hacia la parte inferior del reactor. En una forma de realización adicional, la cantidad del catalizador o catalizadores activos y de los metales activos aumenta, y el tamaño de partícula de los catalizadores disminuye desde la parte superior del reactor hacia la parte inferior del reactor. Esto ayuda a prevenir el bloqueo del lecho catalítico, y reduce la caída de presión en el reactor. Con estos montajes, se optimiza el control de la temperatura y/o presión del reactor, lo que tiene efecto sobre la actividad y selectividad de los catalizadores. Estos factores determinan la composición, características y calidad de los productos producidos y recuperados por el procedimiento.

En el tratamiento de hidroprocesamiento, tiene lugar la hidrodeseoxigenación del material de alimentación, tal como el CTO. La reacción de hidrodeseoxigenación se cataliza mediante un catalizador de HDO. El catalizador de HDO es capaz de eliminar ventajosamente compuestos de azufre indeseables presentes en el material de alimentación, convirtiendo los compuestos orgánicos de azufre en sulfuro de hidrógeno gaseoso. Es característico del catalizador de HDO que tiene que estar presente azufre para mantener la actividad catalítica del catalizador. Ventajosamente, el disulfuro de hidrógeno necesario para la actividad catalítica del catalizador se proporciona de este modo simultáneamente en la etapa de tratamiento de hidroprocesamiento a partir de los compuestos de azufre inherentemente presentes en el CTO. El sulfuro de hidrógeno gaseoso se puede desechar fácilmente de la mezcla de los componentes hidrocarbonados formados en dicha etapa.

Puede ser necesario suministrar azufre suplementario al procedimiento para mantener la actividad catalítica del catalizador de HDO. El azufre suplementario se puede suministrar en forma gaseosa como sulfuro de hidrógeno, o puede ser cualquier material que produzca sulfuro de hidrógeno en el procedimiento, como compuestos orgánicos de azufre, tal como disulfuro de dimetilo. Generalmente, la relación alimentación de H_2/H_2S debe mantenerse sobre aproximadamente 0.0001. El azufre se puede alimentar a la etapa de tratamiento de hidroprocesamiento junto con el material de alimentación, o por separado.

La cantidad de gas hidrógeno necesaria para hidrogenar los enlaces olefínicos de los compuestos insaturados y eliminar los heteroátomos en el material de alimentación está determinada por la cantidad y el tipo del material de alimentación. La cantidad de hidrógeno necesaria para hidrogenar los compuestos que contienen oxígeno de la materia prima asimismo depende de la naturaleza de la materia prima. Los aceites, grasas y ceras biológicas suelen contener ácidos grasos y/o estructuras de triglicéridos, que se hidrogenan y se descomponen en la reacción de hidroprocesamiento formando agua y largas cadenas de carbono parafínicas. El CTO es una materia prima biológica, que carece de estructuras de triglicéridos.

El hidroprocesamiento en el catalizador de HDO asimismo suele hidrogenar compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno, que forman H_2S y NH_3 , respectivamente.

La tarea principal del catalizador de HDW es isomerizar las largas cadenas de carbono del material biológico. La isomerización de las cadenas de carbono mejora las propiedades en frío del producto combustible resultante. Los catalizadores de HDW asimismo actúan como catalizadores de hidrogenación, y asimismo tienen la capacidad de romper moléculas complejas en fragmentos adecuados para productos combustibles.

Los hidrocarburos, incluyendo las n-parafinas obtenidas en el tratamiento de hidroprocesamiento, se someten a isomerización, en la que las cadenas principales de carbono lineales de las n-parafinas se isomerizan a isoparafinas. Las isoparafinas presentan típicamente mono- y di-ramificaciones. La isomerización de las cadenas de carbono se logra en presencia del catalizador de HDW. Las cadenas de carbono largas y las moléculas complejas asimismo estarán sujetas a cierto craqueo por el catalizador de HDW. Al igual que el catalizador de HDO basado en NiMo o CoMo, el catalizador de HDW basado en NiW necesita azufre para mantener su actividad catalítica. Los catalizadores de HDW basados en Pt y Pd funcionan mejor con materiales de alimentación que están libres de azufre o casi libres de azufre.

Además de la capacidad de isomerización de las cadenas hidrocarbonadas, los catalizadores de HDW presentan propiedades de craqueo. La isomerización de los hidrocarburos mejora las propiedades de fluidez en frío del combustible diésel y aumenta el octanaje de la gasolina. La isomerización realizada por medio del catalizador de HDW en la presente invención tiene así una influencia beneficiosa en la calidad de los combustibles tanto de gasolina como de diésel.

Un experto ordinario en la materia puede determinar una cantidad adecuada de hidrógeno necesaria para el hidroprocesamiento y la isomerización/craqueo.

En la presente invención, la presión en el reactor varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 bares, preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 110 bares.

Los tratamientos de HDO y HDW en el reactor se llevan a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 280°C a aproximadamente 450°C, preferentemente a aproximadamente 350°C hasta aproximadamente 370°C.

El material de alimentación se bombea al reactor a una velocidad deseada. La tasa de alimentación WHSV (velocidad espacial por hora en peso) del material de alimentación es proporcional a una cantidad del catalizador: la WHSV se calcula según la siguiente ecuación:

$$WHSV [h^{-1}] = \frac{V_{alimentación}[g/h]}{m_{catalizador}[g]}$$

en la que $V_{alimentación[gh]}$ significa la velocidad de bombeo del material de alimentación, y $m_{catalizador[g]}$ significa la cantidad del catalizador.

5 La WHSV del material de alimentación en la presente invención varía entre 0.1 y 5, y está preferentemente en el intervalo de 0.3 – 0.7.

La relación de H_2 /alimentación en la presente invención varía entre 600 y 4000 NI/l, y está preferentemente en el intervalo de 1300-2200 NI/l.

10 Las etapas de hidropcesamiento son reacciones altamente exotérmicas en las que la temperatura puede subir hasta un nivel que es perjudicial para la estabilidad del catalizador y/o la calidad del producto. En algunos casos, puede ser necesario controlar las variaciones de temperatura. La recirculación de por lo menos una parte de la corriente de producto y/o el gas efluente proporciona un medio eficaz para restringir la reacción exotérmica en la que las corrientes recicladas actúan como medios que reducen la temperatura del lecho de forma controlada.

15 En la presente invención, el hidrocarburo o la mezcla de hidrocarburos obtenidos del reactor incluye hidrocarburo o hidrocarburos de calidad combustible que presentan un punto de ebullición de 380°C o menos. Para poder usar la mezcla de hidrocarburos obtenida de una manera óptima, la mezcla se somete además a separación para separar la mezcla en diversas fracciones de hidrocarburos de calidad combustible. En una forma de realización, la fracción de producto comprende hidrocarburos destilados medios. Por ejemplo, se obtiene una fracción de hidrocarburo que presenta un punto de ebullición típico en el intervalo del diésel, es decir, de 160°C a 380°C, cumpliendo con la especificación de diésel EN 590.

20 En la separación, asimismo se pueden obtener fracciones de hidrocarburos que destilan a temperaturas que oscilan de 40°C a 210°C y a una temperatura de aproximadamente 370°C.

25 Estas fracciones son útiles como combustible de gasolina y nafta de alta calidad, respectivamente, o como componentes de mezcla para estos combustibles. Dichas fracciones de hidrocarburos asimismo se pueden usar como componentes de mezcla en combustibles estándar.

30 Se adapta un aparato para realizar una forma de realización del procedimiento de la invención. El aparato comprende

- 35
- un reactor (1) que comprende por lo menos dos capas de catalizador (3, 3') de catalizadores de HDO y HDW, en el que la proporción del catalizador de HDW crece hacia el fondo del reactor,
 - un conducto de entrada (4) para introducir el material de alimentación al reactor

40

 - un conducto de entrada de hidrógeno (5) para introducir hidrógeno al reactor
 - un conducto de salida de producto (10) para recuperar hidrocarburos del reactor.

45 En una forma de realización de la invención, en la capa de catalizador más baja del reactor, el único catalizador es HDW.

50 La figura 2 representa una forma de realización de un aparato en el que un sistema catalítico se empaqueta en dos capas separadas, una primera capa de catalizador (3') y una segunda capa de catalizador (3), en el reactor (1).

Haciendo referencia a la figura 2, el material de alimentación, tal como aceite de pulpa de madera bruto, se suministra al reactor (1) a través del conducto de entrada (4).

55 El hidrógeno se suministra a través del conducto (5) al reactor (1). El conducto (5) entra en el reactor (1) por un extremo inicial del reactor. El hidrógeno asimismo puede entrar en el reactor en una posición en la que las capas de catalizador (3, 3') están dispuestas en el reactor, como se muestra mediante la línea de puntos (50).

60 Una primera capa de catalizador (3') y una segunda capa de catalizador (3) se empaquetan en el reactor. La primera capa de catalizador (3') está dispuesta aguas arriba de la segunda capa de catalizador (3). Los catalizadores de HDO y HDW se mezclan y empaquetan en las capas de catalizador (3') y (3) de modo que las relaciones de los catalizadores de HDO y HDW cambian gradualmente hacia el fondo del reactor, y la proporción del catalizador de HDW crece hacia el fondo del reactor.

65 El tratamiento de hidropcesamiento y la isomerización/craqueo del material de alimentación se realizan en el reactor (1).

Además, se puede disponer una capa de protección intermedia (13) entre las capas de catalizador para evitar que las capas se mezclen entre sí y para facilitar el funcionamiento de las capas de catalizador a diferentes temperaturas cuando sea necesario.

5 La alimentación de H₂ se puede suministrar al reactor asimismo a través de la tubería de alimentación de H₂ (50) en una o más ubicaciones indicadas con los números de referencia 6, 7 y 8. Cuando sea apropiado, la alimentación de H₂ se puede dividir de modo que una parte de la alimentación de H₂ se suministra a la capa de catalizador 3' y una parte se suministra a la capa de catalizador 3, como se representa en la figura 2.

10 El azufre externo se puede suministrar a través de la tubería de alimentación de azufre (16) al reactor (1), si es apropiado. Además, la alimentación de azufre externo se puede dividir de modo que una parte de la alimentación de azufre externo se suministre a la capa de catalizador 3' y una parte se suministre a la capa de catalizador 3.

15 Los materiales catalíticos usados en las capas de catalizador 3' y 3 deben activarse antes de que sean efectivos. La activación comprende varias etapas, una de los cuales es el tratamiento del catalizador con un compuesto de azufre activador, por ejemplo disulfuro de dimetilo. La activación de catalizadores es un conocimiento común en la técnica, y de este modo no expone en la presente memoria en detalle.

20 El producto se recupera del reactor (1) a través de la tubería de salida de producto (10). Por lo menos una parte del producto se puede suministrar a través de la tubería 101 a un reactor de separación 17 para aislar cualquier componente de la mezcla de los componentes del producto. Uno o más de los componentes aislados se pueden recuperar a través de la tubería 18 como se representa en la figura 2.

25 El exceso de hidrógeno y los compuestos gaseosos ligeros, incluyendo el H₂S formado en el tratamiento de hidroprocesamiento, se pueden conducir a través del conducto 19 a un separador de hidrógeno 20. El hidrógeno se recupera y se hace circular a través del conducto de circulación de hidrógeno 21 de vuelta al conducto de entrada de hidrógeno 5.

30 Como en una forma de realización ilustrada en la figura 3, un producto recuperado a través de la tubería de salida de producto 10 puede conducirse además a una etapa 2 de eliminación de H₂S. En el reactor 2 de eliminación de H₂S, los compuestos gaseosos compuestos predominantemente de sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y metano se eliminan del producto a través de la tubería 14. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante extracción, evaporación instantánea, o burbujeo con gas inerte, tal como nitrógeno.

35 Cuando se desea un suministro suplementario de azufre, por lo menos parte de los compuestos gaseosos recuperados del reactor 2 se pueden recircular nuevamente al reactor 1 a través de la tubería 140 de recirculación del H₂S, como se representa en la figura 2 mediante una línea de puntos. Asimismo se puede suministrar azufre suplementario al reactor 1 desde una fuente externa a través de la tubería de alimentación de azufre 16 a través de las entradas 6, 7 y/u 8.

40 Un reactor que se va a utilizar en el procedimiento comprende por lo menos dos capas de catalizador que comprenden catalizadores de HDO y HDW, en el que la proporción del catalizador de HDW crece hacia el fondo del reactor. En una forma de realización de la invención, el reactor comprende tres capas de catalizador. En otra forma de realización, el tamaño de partícula de los catalizadores disminuye desde la parte superior del reactor hacia la parte inferior del reactor. El reactor comprende catalizador de HDO seleccionado de entre el grupo que consiste en NiO/MoO₃, CoO/MoO₃, una mezcla de NiO/MoO₃ y CoO/MoO₃ sobre un soporte seleccionado de entre Al₂O₃ y Al₂O₃-SiO₂, y catalizador de HDW NiW sobre un soporte seleccionado de entre Al₂O₃, zeolita, zeolita-Al₂O₃, y Al₂O₃-SiO₂.

50 Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar adicionalmente la invención sin limitar la invención a los mismos.

Ejemplo 1

Las capas de catalizador de un reactor de cinco capas se muestran en la tabla 1.

55 Tabla 1.

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	25	75
3	50	50
4	75	25
5	100	0

Ejemplo 2

Las capas de catalizador de un reactor de cuatro capas se muestran en la tabla 2.

5

Tabla 2

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	25	75
3	50	50
4	100	0

Ejemplo 3

10 Las capas de catalizador de un reactor se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	25	75
3	100	0

15 **Ejemplo 4**

Las capas de catalizador de un reactor se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

20

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	75	25
3	100	0

Ejemplo 5

Las capas de catalizador de un reactor se muestran en la tabla 5.

25

Tabla 5

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	100	0

Ejemplo 6 (comparativo)

30

Las capas de catalizador de un reactor que contiene una capa pre-HDO se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1		100
2	5	95
3	50	50
4	100	0

35

Ejemplo 7 (comparativo)

Las capas de catalizador de un reactor que contiene una capa pre-HDO se muestran en la tabla 7.

40

Tabla 7

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
1		100

Capa n.º	HDW/%	HDO/%
2	5	95
3	75	25
4	100	0

Ejemplo 8 (comparativo)

5 Las capas de catalizador de un reactor que contiene catalizadores de HDO y HDW diluidos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Capa n.º	HDW/%	HDO/%	Material inerte/ %
1	5	20	75
2	10	25	65
3	25	25	50
4	50	10	40
5	80	0	20

10 **Ejemplo 9 (comparativo)**

Un reactor de laboratorio se rellena con dos capas de catalizador, en el que la primera capa comprende una mezcla de gránulos de catalizador de HDO y gránulos de catalizador de HDW, y la segunda capa comprende sólo gránulos de catalizador de HDW. El catalizador de HDO contiene NiMo/Al₂O₃ como catalizador activo, y el catalizador de HDW contiene NiW/Al₂O₃ como catalizador activo.

15 En la primera capa, se mezclan 10% de gránulos de catalizador de HDW con 90% de gránulos de catalizador de HDO. La segunda capa contiene 100% de catalizador de HDW.

20 Un lecho protector inerte que contiene perlas de vidrio se empaqueta encima de la primera capa de catalizador. Los catalizadores se sulfuran con H₂S antes de la puesta en marcha.

La alimentación se compone de aceite de pulpa de madera bruto, que se ha purificado por desresinificación antes de ser alimentado al reactor. El hidrógeno gaseoso se alimenta al reactor junto con el CTO de alimentación.

25 El CTO purificado se alimenta al reactor a una velocidad de 28 g/h, y el hidrógeno se alimenta a 70 l/h. Las condiciones de reacción son las siguientes:

WHSV	0.69
Presión	70 bares
Temp.	364-372°C
H ₂ /alimentación	2320 NI/l

30 El producto se enfría, y se eliminan los componentes gaseosos, principalmente H₂, H₂S, CO y CO₂. El agua producida asimismo se elimina del producto de hidrocarburo. La mezcla de hidrocarburos obtenida se destila y se separa en tres fracciones que contienen a) gases (C1 a C4), b) hidrocarburos ligeros (C5 a C9), y c) destilado medio (C10 a C28).

35 El fraccionamiento se controla monitorizando el punto de inflamación del producto de destilado medio. Se analizan tres experimentos diferentes de fracciones de destilado medio para determinar las propiedades del combustible diésel, y se encuentra que tienen el siguiente punto de inflamación (FP), punto de enturbiamiento (CP), y punto de obturación del filtro en frío (CFPP):

Propiedad (°C)	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
FP	64	64	66
CP	-1	-3	-8
CFPP	-3	-6	-10

40 Los resultados indican que el CTO se ha convertido en un producto de destilado medio satisfactorio con un buen punto de inflamación y propiedades en frío aceptables. El destilado medio es adecuado para mezclarlo con combustible diésel.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una mezcla de hidrocarburos, que comprende:

- 5 (i) mezclar catalizadores de hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesparafinado (HDW), en el que el catalizador de HDO se selecciona de entre el grupo que consiste en NiO/MoO₃, CoO/MoO₃, y una mezcla de NiO/MoOs y CoO/MoO₃ sobre un soporte seleccionado de entre Al₂O₃ y Al₂O₃-SiO₂, y el catalizador de HDW es NiW sobre un soporte seleccionado de entre Al₂O₃, zeolita, zeolita-Al₂O₃ y Al₂O₃-SiO₂,
- 10 (ii) empaquetar los catalizadores de HDO y HDW en un reactor, comprendiendo dicho reactor por lo menos dos capas de catalizador, y las capas de catalizador consisten en los catalizadores de HDO y HDW o el catalizador de HDW como único catalizador,
- 15 en el que 1-6% de catalizador de HDW se mezcla con catalizador de HDO y se carga en una sección superior del reactor y
- en el que la proporción de catalizador de HDW crece hacia la parte inferior del reactor,
- 20 (iii) someter una alimentación de material biológico al reactor,
- (iv) tratar el material de alimentación en el reactor a una temperatura en el intervalo de 280 a 450°C y bajo una presión desde 10 a 250 bares, en el que la WHSV de la alimentación de material biológico varía entre 0.1 y 5, y la relación del H₂/alimentación varía entre 600 y 4000 NI/l, para producir una mezcla de hidrocarburos obtenidos del reactor,
- 25 (v) recuperar la mezcla de hidrocarburos, y
- (vi) someter la mezcla de hidrocarburos a separación en fracciones de hidrocarburos de intervalo de combustible.
- 30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la alimentación de origen biológico se selecciona de entre el grupo que consiste en

- 35 a) grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado;
- 40 b) ácidos grasos o ácidos grasos libres obtenidos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos mediante hidrólisis, transesterificación, o pirólisis;
- c) ésteres obtenidos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos mediante transesterificación;
- 45 d) sales metálicas de ácidos grasos obtenidos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos mediante saponificación;
- 50 e) anhídridos de ácidos grasos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos;
- f) ésteres obtenidos mediante esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal, animal y de pescado con alcoholes;
- 55 g) alcoholes o aldehídos grasos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos;
- 60 h) grasas y aceites de calidad alimentaria reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidas mediante ingeniería genética;
- 65 i) ácidos dicarboxílicos o polioles que incluyen dioles, hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos, y los compuestos de azufre di- o multifuncionales correspondientes, los compuestos de nitrógeno di- o multifuncionales correspondientes;

j) compuestos derivados de algas, y

k) mezclas de las materias primas anteriores.

5 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material de alimentación comprende aceite de pulpa de madera bruto.

10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el aceite de pulpa de madera bruto se purifica antes de someterlo al reactor.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad de bombeo WHSV del material de alimentación es 0.3-0.7.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactor comprende tres capas.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula de los catalizadores disminuye desde la parte superior del reactor hacia la parte inferior del reactor.

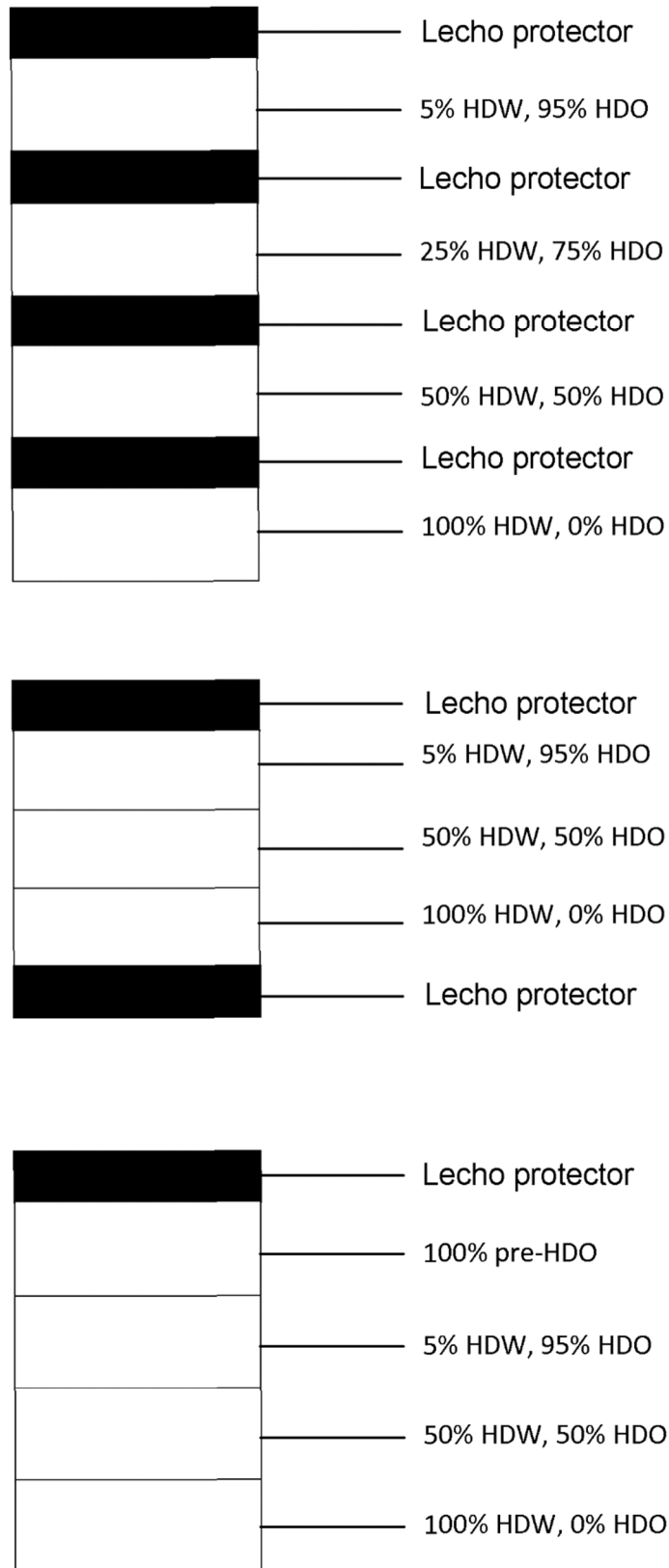


Fig. 1

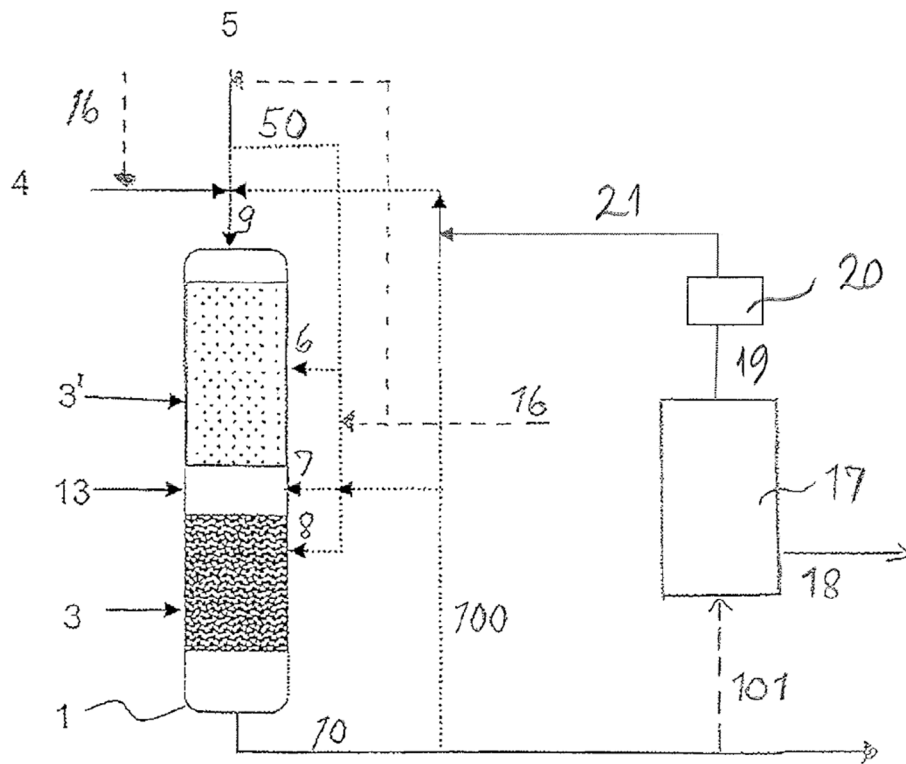


Fig. 2

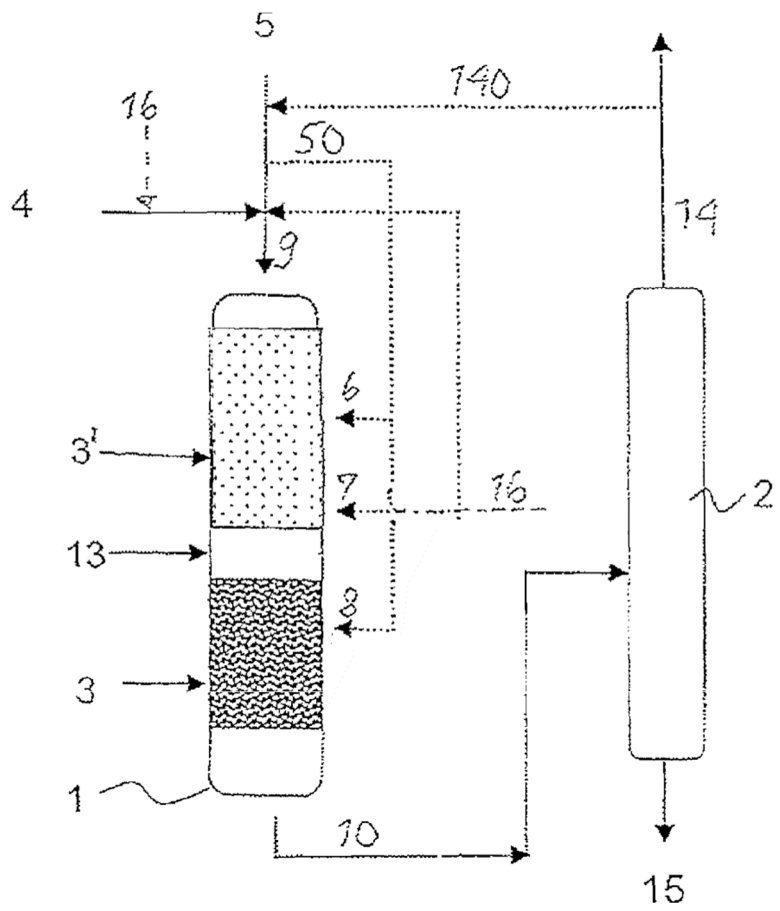


Fig. 3