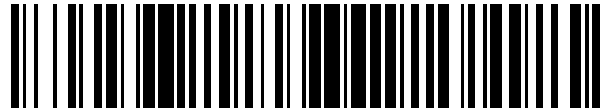


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 998**

51 Int. Cl.:

C07C 1/22 (2006.01)

C07C 1/24 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2007 E 07824023 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2069269**

54 Título: **Proceso de hidrogenación**

30 Prioridad:

06.10.2006 EP 06255166

06.07.2007 GB 0713190

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

15.01.2014

73 Titular/es:

BP OIL INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)

CHERTSEY ROAD

SUNBURY ON THAMES MIDDLESEX TW16 7BP,

GB

72 Inventor/es:

GUDE, NICHOLAS JOHN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 437 998 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 de hidrogenación

Esta invención se refiere al campo de la hidrogenación, más específicamente a un proceso para la hidrogenación de un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo para producir uno o más hidrocarburos.

5 La opinión generalizada es que el aumento de las concentraciones de dióxido de carbono atmosférico (CO₂) pueden contribuir al calentamiento global. Se cree que la quema de combustibles fósiles es el principal responsable de tales incrementos atmosféricos, y los gobiernos están comenzando a establecer objetivos para la regulación o la reducción de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono en un intento por mitigar y reducir tales efectos.

10 Los combustibles líquidos, tales como gasolina, gas licuado de petróleo (GLP), diesel y combustibles de aviación, son las principales fuentes de emisión de dióxido de carbono atmosférico. En general, se derivan de combustibles fósiles tales como el petróleo crudo, el gas natural y el carbón. El gas natural y carbón, por ejemplo, pueden ser convertidos en gas de síntesis a través de procesos tales como el reformado con vapor u oxidación parcial en los que el gas de síntesis se transforma a continuación en productos hidrocarbonados líquidos por medio de síntesis de Fischer Tropsch. El petróleo crudo se destila típicamente en varias fracciones con base en los diferentes puntos de ebullición en una refinería, cuyas fracciones pueden ser utilizadas directamente como combustibles, o después de una conversión adicional.

15 Uno de los enfoques para la reducción de las contribuciones relacionadas con el hombre a las concentraciones de CO₂ atmosférico es el uso de la biomasa como combustible, o preparar combustibles a partir de una fuente de biomasa. La biomasa se produce en última instancia a partir del dióxido de carbono atmosférico a través de la fotosíntesis y de procesos relacionados, por lo tanto, cualquier CO₂ liberado en la combustión se ha derivado originalmente de la atmósfera. Por consiguiente, los combustibles pueden ser considerados como neutros en la emisión de CO₂.

20 Un ejemplo de combustible derivado de la biomasa es el biodiesel. Un tipo de biodiesel comprende una mezcla de diesel derivado de combustible fósil regular y un aceite biológico (bio-aceite). Sin embargo, el uso de aceites biológicos directamente como combustibles no siempre es deseable, ya que pueden provocar el ensuciamiento del motor a través de la formación de coque o de polimerización, y pueden contaminar el lubricante del motor, lo que reduce su eficacia.

25 Los aceites biológicos se componen principalmente de triglicéridos de ácidos grasos, y se pueden convertir en hidrocarburos correspondientes a las cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos. Una forma en que esto se logra es hacer reaccionar el bio-aceite con hidrógeno, en un proceso que se denomina a menudo hidrodeseoxigenación. Tales procesos se ilustran en la patente de los Estados Unidos No. 4.992.605, que describe la hidrogenación de aceites vegetales para producir hidrocarburos en el rango de ebullición del diésel, y la patente de los Estados Unidos No. 5.705.722, que se refiere a la producción de hidrocarburos a través de la hidrogenación de aceites biológicos, y la mezcla de los hidrocarburos con el combustible diesel. El documento WO 2006/075057 también describe un proceso para la producción de hidrocarburos de combustible diesel a partir de triglicéridos de ácidos grasos, en el que los hidrocarburos de combustible diesel tienen un átomo de carbono menos que las cadenas de ácidos grasos de los triglicéridos en la materia prima.

30 Otro proceso de hidrodeseoxigenación ha sido descrito por Baldauf & Balfanz en VDE Reports No. 1126 (1994) páginas 153 - 168, en el que los aceites biológicamente derivados se pueden alimentar conjuntamente con una materia prima de aceite mineral a una unidad de hidrosulfuración de una refinería, en donde el aceite mineral es hidrosulfurado y el aceite biológico hidrodeseoxigenado simultáneamente para producir un combustible diesel.

Un problema con tal proceso combinado de hidrosulfuración e hidrodeseoxigenación es que los aceites biológicos requieren mayores cantidades de hidrógeno con el fin de ser hidrodeseoxigenados hasta hidrocarburos en comparación con las cantidades de hidrógeno requeridas para hidrosulfuración del combustible diesel.

35 Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de un procedimiento mejorado para la hidrogenación de aceites biológicos para producir combustibles hidrocarbonados en el que se reduce el consumo de hidrógeno.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de hidrocarburos a partir de un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, procedimiento que comprende las etapas de:

40 (a) alimentación de hidrógeno y una composición de reacción que comprende un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo a un reactor;

5 (b) el mantenimiento de las condiciones dentro del reactor de tal manera que el hidrógeno reaccione con el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo para producir uno o más compuestos de un sólo átomo de carbono seleccionados de entre uno o más de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄), y uno o más productos hidrocarbonados derivados a partir del ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, en donde la reacción entre el hidrógeno y el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo se cataliza utilizando un catalizador soportado de CoMo, en donde la presión total en el reactor es de 31 bares absolutos (3,1 MPa) o menos y en donde la temperatura de reacción está en el intervalo de 200 a 430 °C;

(c) retirar del reactor una corriente de producto que comprende hidrógeno que no ha reaccionado, los uno o más compuestos de un átomo de carbono, y uno o más productos hidrocarbonados;

10 (d) alimentar la corriente de producto a un separador instantáneo, a partir del cual se separan una fracción en fase de vapor que comprende compuestos de un átomo de carbono e hidrógeno no reaccionado de una fracción líquida que comprende los uno o más productos hidrocarbonados; y

(e) reciclar al menos una porción del hidrógeno no reaccionado en la fracción de vapor al reactor;

15 en donde el proceso comprende controlar una o más de la presión total en el reactor, la presión parcial de hidrógeno en el reactor, la temperatura de la reacción, la relación molar de grupos carboxilato con respecto al hidrógeno en el reactor y la velocidad espacial de la composición de la reacción sobre el catalizador de tal manera que: la relación molar de compuestos de un sólo átomo de carbono producidos por la reacción con los grupos carboxilato presentes en el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo en la composición de la reacción como la alimentada al reactor se mantiene por encima de un valor de 0,37:1; y la relación de moles de dióxido de carbono con respecto a la suma del monóxido de carbono y el metano se mantiene por encima de un valor de 0,58:1.

20

Sin querer ceñirse a ninguna teoría en particular, se cree que la hidrodeseoxigenación de un ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo puede seguir al menos dos rutas de reacción, que se muestran a continuación en las ecuaciones I y II. El ácido carboxílico y/o un derivado del mismo representado en estas ecuaciones es un triglicérido de ácido graso, que normalmente es el constituyente principal de los aceites y grasas biológicos.

25 En la ecuación I, el oxígeno del grupo carboxilato del triglicérido se remueve en la forma de dióxido de carbono. Como resultado, el producto hidrocarbonado, R¹H, no comprende el carbono del carboxilo.



En la ecuación II, el oxígeno se remueve como agua, y el producto hidrocarbonado R¹CH₃ incluye el carbono del carboxilo.



Otras reacciones que se cree que se producen en el reactor son la reducción del CO₂ a monóxido de carbono y metano, de acuerdo con las reacciones III y IV.



35 A partir de estas ecuaciones, es evidente que la ecuación I consumiría menos hidrógeno para producir hidrocarburos. Sin embargo, a partir de consideraciones termodinámicas, el favorecimiento de la ecuación I sobre la ecuación II, por ejemplo mediante la reducción de la presión parcial de hidrógeno, también se esperaría que diera como resultado conversiones menores del ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo a los uno o más productos hidrocarbonados.

40 Los inventores han encontrado ahora que se puede reducir el consumo de hidrógeno, con poco o ningún impacto sobre la conversión de ácido carboxílico y/o un derivado del mismo en productos hidrocarbonados mediante el control del proceso a fin de mantener la relación molar de los compuestos de un sólo átomo de carbono en la corriente de producto con respecto al número de grupos carboxilato en la composición de la reacción en o por encima de un valor predeterminado.

45 En el proceso de la presente invención, se alimenta el hidrógeno a un reactor junto con una composición de reacción que comprende al ácido carboxílico y/o un derivado del mismo. Las condiciones en el reactor se mantienen de tal manera que el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo reacciona con el hidrógeno para producir uno o más productos hidrocarbonados. Una corriente de producto que comprende los uno o más productos hidrocarbonados, el

hidrógeno sin reaccionar, y uno o más compuestos de un sólo átomo de carbono seleccionados de entre uno o más de CO, CO₂ y CH₄, se remueve del reactor.

5 De acuerdo con la presente invención, se separan componentes en fase de vapor y líquida de la corriente de producto mediante un separador instantáneo, en el que una fracción de vapor de la corriente de producto que comprende a los compuestos de un sólo átomo de carbono y el hidrógeno que no ha reaccionado, se separa de una fracción líquida de la corriente de producto que comprende los productos hidrocarbonados. Los ácidos carboxílicos y/o los derivados de los mismos utilizados en el proceso de la presente invención están típicamente en la fase líquida bajo las condiciones de temperatura en el reactor, y por lo general forman parte de la fracción líquida removida del separador instantáneo. La separación de los componentes en la fase de vapor de los componentes en fase líquida permite que el hidrógeno sea reciclado al reactor, mejorando así la utilización de hidrógeno y la reducción de residuos.

15 De acuerdo con la presente invención, se pueden lograr altos niveles de conversión del ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo a los uno o más productos hidrocarbonados mediante el mantenimiento de la relación molar de los compuestos de un sólo átomo de carbono presentes en la corriente de producto a los grupos carboxilato presentes en el ácido carboxílico y / o un derivado del mismo alimentado al reactor en un valor superior a 0,37: 1. Esta proporción será denominada de aquí en adelante como la relación de compuestos de un sólo átomo de carbono : carboxilato. Más preferiblemente, la relación es superior a 0,45:1, por ejemplo superior a 0,5:1. En una forma de realización, la relación molar de compuestos de un sólo átomo de carbono : carboxilato se mantiene en un valor superior o igual a 0,57:1.

20 Además, la relación molar de CO₂ en comparación con los otros compuestos de un sólo átomo de carbono (CO y CH₄) también se pueden utilizar para controlar el consumo de hidrógeno en el proceso. De acuerdo con la presente invención, la relación molar de CO₂ : (CO + CH₄) se mantiene en un valor superior a 0,58:1, por ejemplo superior a 1:1. En una forma de realización, se mantiene en un valor superior o igual a 1,3:1.

25 En los procesos que implican el control del proceso a partir de la medición de la concentración o de la concentración relativa de los componentes de un sólo átomo de carbono, las concentraciones de los compuestos de un sólo átomo de carbono se pueden medir en la fracción de vapor del separador instantáneo, utilizando técnicas tales como cromatografía de gases o técnicas ópticas tales como IR o espectroscopía NIR. Las técnicas en línea se pueden usar opcionalmente para reducir al mínimo los retardos y el potencial para la contaminación que pueden estar asociadas con muestreo y análisis manual.

30 Se puede lograr también un control adicional sobre el consumo de hidrógeno mediante el mantenimiento de la relación molar de productos hidrocarbonados de fórmula R¹H con respecto a los productos hidrocarbonados de fórmula R¹CH₃ (la relación molar R¹H: R¹CH₃) en un valor preferentemente de 1:1 o más.

35 La relación molar de los productos hidrocarbonados en la corriente de producto o fracción líquida de la misma desde el separador instantáneo se puede determinar mediante técnicas tales como cromatografía líquida o de gas. Se pueden utilizar opcionalmente técnicas en línea para reducir al mínimo los retrasos y el potencial de contaminación que puede estar asociado con el muestreo y análisis manual.

La reacción se cataliza utilizando catalizadores soportados que incluyen Co en combinación con Mo. El catalizador está típicamente soportado sobre un óxido inorgánico tal como sílice, óxido de circonio, óxido de titanio, alúmina gamma, preferiblemente alúmina gamma.

40 Las variables que influyen en las relaciones molares (CO₂ + CO + CH₄):carboxilato, de CO₂:(CO + CH₄) y de R¹H:R¹CH₃ incluyen la presión total en el reactor, la presión parcial de hidrógeno en el reactor, la temperatura de reacción, y la relación molar de los grupos carboxilato con respecto al hidrógeno en el reactor. Por ejemplo, entre más alta la proporción molar de carboxilato con respecto a la de hidrógeno y menores las presiones parciales de hidrógeno, tienden a favorecer un aumento de la relación molar (CO₂ + CO + CH₄):carboxilato. Además, aunque las proporciones molares de CO₂:(CO + CH₄) también tienden a aumentar con presiones parciales de hidrógeno inferiores, la hidrogenación tiende a aumentar con el aumento de la temperatura de reacción. También se puede variar la velocidad espacial de la composición de la reacción, y por lo tanto del ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, sobre el catalizador para controlar las relaciones molares. Velocidades espaciales más bajas, por ejemplo, tienden a aumentar el grado de hidroxigenación, y por lo tanto la cantidad de compuestos de un sólo átomo de carbono en la corriente de producto. Además, menores velocidades espaciales tienden a reducir la relación molar CO₂:(CO + CH₄) en la corriente de producto.

55 La temperatura de reacción se mantiene preferiblemente en o por encima de 200 °C con el fin de mantener la actividad, mientras que se mantiene en o por debajo de 430 °C para reducir reacciones secundarias no deseadas y la producción de subproductos. Típicamente, la temperatura de reacción está en el intervalo de 300 a 400 °C, tal como en el intervalo de 350 a 400 °C.

La presión total en el reactor es de 31 bares absolutos o menos (3,1 MPa). Para mantener conversiones suficientes, se mantiene típicamente una presión de al menos 1 bar absoluto (0,1 MPa), tal como 10 bares absolutos (1 MPa).

5 La velocidad espacial de la composición de la reacción que comprende los uno o más ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos se mide convenientemente en términos de velocidad espacial por hora del líquido (VEHL), ya que los ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos están típicamente en la fase líquida bajo condiciones dentro del reactor. Preferentemente, la VEHL es de hasta 4 h^{-1} (volumen de todo el líquido / catalizador en volumen / hora), por ejemplo en el intervalo de 1 a 4 h^{-1} .

10 La elección del catalizador es otro parámetro que puede ser utilizado para influir en las relaciones molares. Por ejemplo, catalizadores soportados de CoMo, en particular, CoMo sobre catalizadores de alúmina, son efectivos en la catálisis de la hidrodexcarboxilación a presiones más bajas, por ejemplo, presiones de menos de 50 bares absolutos (5 MPa) y 31 bares absolutos (3,1 MPa) o menos, que en general aumenta la relación molar de compuestos con un sólo átomo de carbono : carboxilato.

15 En una forma de realización, se trata la fracción de vapor del separador instantáneo para remover el dióxido de carbono. Se puede utilizar un material absorbente con el fin de lograr esto, por ejemplo, una amina líquida tal como mono o dietanolamina, o un óxido básico sólido, tal como una zeolita modificada con metal alcalino o metal alcalinotérreo o un óxido sólido. El absorbente puede ser luego regenerado para su reutilización, por ejemplo por medio de un tratamiento térmico o químico. Los restantes gases no absorbidos, incluyendo el hidrógeno sin reaccionar, pueden ser reciclados nuevamente al reactor. La remoción del dióxido de carbono en esta forma es ventajosa ya que permite una purga más pequeña que debe hacerse antes de reciclar al reactor, lo que ayuda a mejorar la eficiencia del hidrógeno del proceso. El dióxido de carbono separado opcionalmente puede ser capturado por medio de secuestro, reduciendo la contribución del proceso a las concentraciones de CO_2 atmosféricas.

20

25 En otra forma de realización de la invención, se pone en contacto la fracción de vapor con una membrana selectivamente permeable, que permite la separación selectiva del hidrógeno de los otros componentes del separador instantáneo. La corriente de hidrógeno resultante de la permeación es de muy alta pureza, y por lo tanto se puede reciclado al reactor sin la necesidad de una corriente de purga. Las membranas adecuadas para uso en dicha forma de realización son conocidas, por ejemplo en los documentos WO 05/065806 o EP-A-1 342 500. Típicamente, las membranas comprenden una capa de metal tal como paladio o aleación de paladio-plata recubierta sobre una matriz cerámica porosa, por ejemplo, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , SiO_2 o CeO_2 .

30 Mediante la conversión del ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo en hidrocarburos típicamente presentes en composiciones de combustible existentes, a continuación se pueden utilizar los hidrocarburos así producidos directamente como un combustible, o, alternativamente, pueden ser mezclados o bien incorporado en un combustible mineral existente, por ejemplo diesel, gasolina o combustible de aviación, dependiendo del intervalo de ebullición y/o del número de átomos de carbono en los hidrocarburos. Esto evita la necesidad de modificar motores u otros equipos de combustión que de otro modo se requeriría si se utilizan ácido carboxílico y/o un derivado del mismo sin reaccionar. Hidrocarburos más ligeros, tales como metano y propano, que también puede resultar del proceso de la presente invención, también se pueden incorporar en un producto combustible. Por ejemplo el propano producido a partir de un triglicérido durante la hidrodexoxigenación puede ser mezclado con propano producido en una refinería de petróleo crudo o a partir de la compresión de gas natural. Alternativamente, los subproductos que no pueden ser capturados o separados con una pureza suficiente pueden ser quemados con el fin de obtener potencia o calor. Esto se consigue convenientemente alimentándolos como combustibles a una central de energía en el lugar o la combinación de calor y un generador de potencia, por ejemplo.

35

40

45 El ácido carboxílico y/o un derivado del mismo es un compuesto orgánico representado por la fórmula general $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}^2$. En un ácido carboxílico, la unidad de carboxilato se protona, y por lo tanto $\text{R}^2 = \text{H}$. Un derivado del ácido carboxílico es un compuesto que puede liberar el ácido carboxílico correspondiente cuando se hidroliza, por ejemplo, un éster o un anhídrido. Se incluyen en esta definición compuestos que comprenden más de un grupo carboxilato, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, diésteres, o di o triglicéridos.

50 El ácido carboxílico y/o un derivado del mismo se selecciona preferiblemente de tal manera que las características de punto de ebullición y/o el número de átomos de carbono en los hidrocarburos resultantes de su hidrogenación están en el mismo rango que aquellas del producto combustible objetivo. Por ejemplo, los combustibles diesel comprenden típicamente hidrocarburos en el intervalo de 10 a 25 átomos de carbono. En una forma de realización preferida de la invención, se utilizan ácidos grasos y/o sus ésteres, que típicamente tienen una cadena hidrocarbonada larga como el grupo R^1 . Los ejemplos de ácidos grasos y/o ésteres adecuados para la producción de hidrocarburos adecuados para su uso como combustible diesel incluyen ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, linoleico, linolénico, oleico, araquídico y erúxico y / o ésteres de los mismos, en donde R^1 comprende 11, 13, 15, 17, 17, 17, 19 y 21 átomos de carbono, respectivamente. Los ésteres pueden comprender grupos R^2 que tienen en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo o butilo, o, alternativamente, el éster puede ser un mono, di o triglicéridos, con la fórmula general $[\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{O}]_n\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3-n}$, donde $n = 1, 2$ o 3 para

55

mono, di o triglicéridos, respectivamente. Los ácidos grasos y/o ésteres de los mismos pueden tener grupos de hidrocarburos saturados o insaturados. Los di o triglicéridos pueden comprender cadenas de hidrocarburos derivados de los mismos o de diferentes ácidos grasos. Una mezcla de más de un ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo puede ser alimentado al reactor.

5 En una forma de realización de la invención, el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo se deriva de la biomasa, siendo un componente, por ejemplo, un aceite o grasa derivado de una planta o de origen animal. El uso de ácidos carboxílicos y/o ésteres derivados biológicamente asegura que la composición del combustible resultante tenga una menor emisión neta de dióxido de carbono a la atmósfera en comparación con un combustible equivalente derivado puramente a partir de fuentes minerales. Las fuentes biológicas adecuadas de ácidos grasos y/o ésteres incluyen aceites derivados de plantas, tales como aceite de colza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de canola, 10 aceite de girasol, aceite de sebo, aceite de maíz, aceite de soja y aceite de oliva. Aceites o grasas animales, tales como aceite de pescado, manteca de cerdo, sebo, grasa de pollo, o de la leche y de los productos derivados de la leche, también son fuentes adecuadas de ácidos grasos y/o ésteres, como lo son aceites derivados de microorganismos, por ejemplo microalgas. También se pueden utilizar aceites usados, tales como aceites de cocina 15 utilizados.

El ácido carboxílico y/o un derivado del mismo puede no ser el único constituyente de la composición de la reacción. En una forma de realización, la composición de la reacción también comprende hidrocarburos, en adelante denominados como hidrocarburos que sirven como materia prima para distinguirlos de los productos hidrocarbonados producidos a partir de hidrodeseoxigenación del ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo. 20 Hidrocarburos adecuados que sirven como materia prima incluyen aquellos derivados de corrientes del proceso de refinería, o aquellos derivados de la síntesis de Fischer-Tropsch. En una forma de realización, los hidrocarburos que sirven como materia prima son en sí mismos adecuados para ser usados como combustible, tales como gasolina, diesel o combustible de aviación. En una forma de realización alternativa, pueden ser una mezcla de hidrocarburos relativamente cruda, que resulta de una combinación de varias corrientes del proceso de hidrocarburos. La corriente de producto, que comprende los productos hidrocarbonados, puede ser luego destilada o fraccionada para producir 25 una o más combustibles hidrocarbonados, por ejemplo, uno o más entre gasolina, diesel o combustible de aviación.

Cuando la composición de la reacción comprende hidrocarburos que sirven como materia prima, son preferiblemente adecuados para la producción de un combustible diesel. En el refinado del petróleo crudo, el combustible diesel se deriva típicamente de una fracción de primera destilación de una unidad de destilación de 30 crudo, aunque opcionalmente puede alternativa o adicionalmente comprender hidrocarburos producidos por otros procesos de refinería, tales como craqueo con vapor y/o hidrocraqueo de fracciones de crudo más pesadas, por ejemplo gasóleo craqueado catalíticamente al vacío. Los combustibles diesel comprenden típicamente hidrocarburos que ebulen a temperaturas en el intervalo de 150 a 400 °C, y que están en el intervalo de 10 a 25 átomos de carbono. Los combustibles diesel derivados de refinería, adicionalmente a menudo incluyen componentes que 35 contienen heteroátomos. Por consiguiente, el proceso de la presente invención es capaz de tratar simultáneamente con agua los hidrocarburos diesel que sirven como materia prima para remover algunos o todos los componentes que contienen heteroátomos, e hidrodeseoxigenar el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo dentro del mismo reactor. Opcionalmente, los hidrocarburos que sirven como materia prima pueden ser tratados con agua antes de formar parte de la composición de la reacción de la presente invención, lo que puede permitir la optimización de las condiciones en el reactor de la presente invención para la reacción de hidrodeseoxigenación en forma opuesta a la 40 reacción de tratamiento con agua de los hidrocarburos que sirven como materia prima, que pueden tener diferentes condiciones óptimas de funcionamiento.

En una forma de realización, los hidrocarburos que sirven como materia prima pueden estar presentes en una corriente de combustible diesel previamente desulfurado, que comprende, además, compuestos que contienen 45 azufre, tales como mercaptanos, sulfuros, tiofenos o benzotiofenos. El reactor es un reactor de hidrodeseulfuración de refinería, que comprende un catalizador de hidrodeseulfuración. El ácido carboxílico y/o un derivado del mismo es un aceite o grasa biológica, y se alimenta en el mismo reactor como los hidrocarburos que sirven como materia prima. El aceite o la grasa biológica comprenden típicamente hasta un 50% en peso de la composición de la reacción, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 50% en peso o en el intervalo de 1 a 35% en peso. El aceite o la grasa biológica 50 pueden ser premezclados con los hidrocarburos que sirven como materia prima o se introducen como una alimentación separada.

Una corriente de hidrocarburos típica de hidrocarburos que sirven como materia prima de combustible diesel derivada de una refinería de petróleo crudo comprende típicamente alcanos, olefinas y uno o más compuestos que 55 contienen azufre. Los compuestos que contienen azufre están típicamente presentes en concentraciones de 200 ppm o más, tal como 0,1% en peso o más, por ejemplo en el intervalo de 0,2 a 2% en peso, expresado como azufre elemental. Las olefinas pueden estar presentes en la corriente precursora de combustible de hidrocarburo, por ejemplo en concentraciones de 0,01% o más, y pueden ser de hasta 20% en peso, por ejemplo de hasta 10% en peso o hasta 5% en peso.

Después de hidrodesulfuración, ya sea de forma simultánea o antes de la hidrodesoxigenación del ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo, el contenido de azufre resultante se reduce típicamente a 200 ppm o menos, expresado como azufre elemental, por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 200 ppm. Además, las concentraciones de olefinas son generalmente más bajas del 1%, por ejemplo del 0,1% en peso o menos. Cuando la hidrodesulfuración se lleva a cabo antes de la reacción hidrodesoxigenación, entonces el contenido anterior de azufre resultante se refiere a aquel de los hidrocarburos que sirven como materias primas que forman parte de la composición de la reacción. Potencialmente, durante la hidrodesoxigenación del ácido carboxílico y/o de un derivado del mismo, los niveles de azufre pueden ser reducidos aún más. Cuando no hay una etapa de hidrodesulfuración previa a la reacción de hidrodesoxigenación, entonces el contenido anterior de azufre resultante se refiere a aquel de los hidrocarburos que sirven como materia prima combinados y los productos hidrocarburos en la fracción líquida de la corriente de producto. Los niveles de olefinas después del tratamiento de hidrodesulfuración se reducen típicamente por debajo de cantidades detectables.

Mediante la combinación del ácido carboxílico y/o un derivado del mismo con corrientes de hidrocarburos derivados del petróleo crudo en la composición de la reacción de la presente invención, el proceso de hidrodesoxigenación puede hacer uso de unidades de refinería existentes, por ejemplo, reactores de hidrodesulfuración, o se pueden instalar posteriormente fácilmente a las mismas, lo que reduce al mínimo la cantidad de nuevos equipos de proceso requeridos, mientras se producen al mismo tiempo productos hidrocarbonados que pueden ser directamente mezclados con las existencias previas de combustible con mínimos o nulos problemas de compatibilidad.

Cuando la desulfuración es simultánea con hidrodesoxigenación, se forma H_2S , que puede ser removido de la corriente de producto en la fracción de vapor desde el separador instantáneo. Antes de que se proceda a reciclar el hidrógeno que no ha reaccionado hacia el reactor, se remueve convenientemente, típicamente a través de la absorción por el contacto con una amina. La remoción del H_2S también puede eliminar simultáneamente el dióxido de carbono, lo que reduce aún más los posibles contaminantes de la porción de la fracción de vapor que se recicla. El dióxido de carbono removido de esta manera puede ser secuestrado, para evitar que el CO_2 ingrese a la atmósfera, reduciendo el impacto del CO_2 del proceso sobre las concentraciones atmosféricas del CO_2 .

La fracción líquida del separador instantáneo opcionalmente puede ser alimentada a una unidad de separación adicional, por ejemplo, una unidad de fraccionamiento o de destilación, para separar la mezcla de hidrocarburos en diferentes fracciones de combustible, por ejemplo, hidrocarburos ligeros (por ejemplo, LPG), gasolina, diesel o queroseno, o combinaciones de dos o más de ellos.

La reducción de la presión parcial de hidrógeno es ventajosa en el aumento de la relación molar de compuestos con un sólo átomo de carbono con respecto al carboxilato. Sin embargo, un problema con bajas presiones parciales de hidrógeno es que se puede producir la desactivación de los catalizadores de hidrogenación. Por lo tanto, en una forma de realización de la invención en la que se utiliza un catalizador de lecho fijo, el hidrógeno se inyecta por separado y simultáneamente en dos o más regiones diferentes del lecho de catalizador. Al aumentar el consumo de hidrógeno en las regiones pobres en hidrógeno del lecho de catalizador, se puede reducir la desactivación del catalizador y prolongar la actividad. En una forma de realización alternativa, se puede proporcionar una serie de reactores dispuestos en serie, opcionalmente con un medio de separación de gases de la corriente de producto entre los reactores. Se alimenta hidrógeno fresco y/o hidrógeno reciclado a cada uno de los reactores, lo que minimiza la cantidad de catalizador expuesta a bajas presiones parciales de hidrógeno potencialmente perjudiciales. En esta forma de realización, la cantidad de catalizador en cada uno de los lechos fijos de catalizador es típicamente inferior a las formas de realización que comprenden un único reactor de lecho fijo. Los gases removidos de la corriente de producto entre los reactores pueden ser tratados para recuperar hidrógeno para su reciclaje, y, opcionalmente, para remover contaminantes tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

En aún otra forma de realización de la invención, el catalizador es fluidizado en el medio de reacción, en el que se remueve el catalizador, ya sea en forma continua o por tandas, y se regenera, por ejemplo, en una corriente de hidrógeno libre de dióxido de carbono, y se alimenta de nuevo al reactor en a fin de mantener la actividad del catalizador.

La fracción líquida que comprende productos hidrocarbonados y, opcionalmente, hidrocarburos que sirven como materia prima es opcionalmente y preferiblemente fraccionada para proporcionar hidrocarburos combustibles de diferentes intervalos de ebullición, al menos uno de los cuales, y preferiblemente la fracción predominante, consta de hidrocarburos en el intervalo de ebullición del diésel.

La invención se ilustra ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes, y con referencia a las Figuras en las que;

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un proceso de hidrodesoxigenación de acuerdo con la presente invención, en la que se muestra el reciclaje de la fracción de vapor desde el separador instantáneo hasta el reactor;

La Figura 2 ilustra esquemáticamente un proceso diferente de hidrodeshidrogenación de acuerdo con la presente invención, en el que el dióxido de carbono se separa de la fracción de vapor reciclada;

La Figura 3 ilustra esquemáticamente un proceso de hidrodeshidrogenación adicional de acuerdo con la presente invención en el que se inyecta hidrógeno en el reactor a diferentes profundidades de un lecho fijo de catalizador; y

5 La Figura 4 muestra esquemáticamente el aparato utilizado en los ejemplos experimentales.

En la Figura 1, el hidrógeno recién introducido 1 se alimenta al reactor 2, además de una alimentación líquida de aceite o grasa biológica, 4, opcionalmente junto con hidrocarburos que sirven como materias primas derivadas de aceites minerales en el intervalo de ebullición del combustible diesel. Cuando se añaden adicionalmente hidrocarburos que sirven como materia prima, se pueden alimentar al reactor ya sea a través de la misma entrada que para el aceite biológico, o a través de una entrada separada. El reactor 2 comprende un lecho fijo de catalizador 3, que es típicamente un catalizador de hidrogenación de níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno soportado sobre alúmina gamma. Se remueve una corriente de producto 5 del reactor y se alimenta a un separador instantáneo 6, que opera a una presión más baja en comparación con el reactor. Una fracción de vapor 7 que contiene dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, propano, agua e hidrógeno que no ha reaccionado se remueve del separador instantáneo y se recicla a través de la línea 8 hacia el reactor. Se toma una corriente de purga 9 de la línea de recirculación para evitar la acumulación de subproductos no deseados en el reactor. Se remueve una fracción líquida 10 que comprende productos hidrocarbonados derivados del aceite o la grasa biológica y cualquiera de los hidrocarburos que sirven de materia prima del separador instantáneo.

En la Figura 2, se inserta un separador de dióxido de carbono 11 entre la línea de purga 9 y el separador instantáneo 6. El separador de dióxido de carbono contiene una amina que absorbe dióxido de carbono, y también una parte del agua de la fracción de vapor del separador instantáneo 7. La amina se transfiere a través de la línea 12 para ser regenerada y reutilizada. El dióxido de carbono separado de allí puede opcionalmente ser secuestrado para evitar su liberación a la atmósfera. El resto de la fracción de vapor se alimenta de nuevo al reactor a través de la línea 8, con una purga de 9 para evitar la acumulación de subproductos no deseados, tales como monóxido de carbono, metano y propano en el hidrógeno reciclado. El separador 11 también puede utilizarse para remover sulfuro de hidrógeno, generado por ejemplo por la hidrosulfuración de aceites minerales, donde son un constituyente de la composición de la reacción.

La Figura 3 ilustra un proceso en el que se alimenta hidrógeno a un primer reactor 2a, que contiene un primer lecho fijo de catalizador de hidrogenación 3a, a través de la línea 1a. El aceite o la grasa biológica, también se alimenta al reactor 3 a través de la línea 4a. También se añade opcionalmente al reactor un aceite mineral que contiene hidrocarburos en el intervalo de ebullición del combustible diesel, ya sea a través de la misma entrada 4a que para el aceite o la grasa biológica, o a través de una entrada diferente. Se pasa la primera corriente de producto 5a a un primer separador instantáneo 6a. Se remueve una primera fracción de vapor a través de la línea 7a y se pasa al separador de dióxido de carbono 11. Se pasa una primera fracción líquida, que contiene productos hidrocarbonados y aceite o grasa biológica que no ha reaccionado, a través de la línea 4b a un segundo reactor 2b con un segundo catalizador de hidrogenación lecho fijo 3b. Se alimenta una segunda corriente de producto, más rica en productos hidrocarbonados derivados de aceite o grasa biológica que la primera corriente de producto al segundo separador instantáneo 6b, donde se remueve una fracción de vapor a través de la línea 7b y se la pasa a un separador de dióxido de carbono 11. Se remueve una segunda fracción líquida 10 que contiene los hidrocarburos del separador instantáneo. Se remueve el dióxido de carbono y al menos un poco de agua de la primera y segunda fracciones de vapor combinadas por medio del separador de dióxido de carbono usando una amina. El sulfuro de hidrógeno, si es un constituyente de las fracciones de vapor, también se remueve en el separador. Se remueve la amina del separador a través de la línea 12 para la regeneración y, opcionalmente, la recuperación y almacenamiento del dióxido de carbono. La fracción de vapor restante que contiene hidrógeno no absorbido se remueve a través de la línea 8 y se recicla al primer y segundo reactores a través de la línea 8, con una purga de 9 para evitar la acumulación de impurezas no deseadas.

La Figura 4 muestra esquemáticamente el aparato utilizado para llevar a cabo los experimentos descritos a continuación. El hidrógeno se alimenta a través de la línea 20 al reactor 23. Se introduce una alimentación de aceite líquido, que contiene aceite mineral y/o aceite biológico desde el depósito de líquido 21 a través de la bomba 22 en la línea de alimentación del reactor 20. El reactor tiene un volumen de 114 mL y un diámetro interno de 14,7 mm, y se carga con catalizador de cobalto-alúmina 24. Los productos del reactor se alimentan a través de la línea 25 a un separador instantáneo 26, del cual se extrae una fracción de vapor a través de la línea 27 y se extrae una fracción líquida a través de la línea 29. Las velocidades de flujo de la fracción líquida y de vapor se controlan mediante válvulas de control de presión 28 y 30, que también controlan la presión dentro del separador instantáneo.

55 Ejemplo 1

Se preparó una mezcla de alimentación líquida de 69,74% en peso de decalina ($C_{10}H_{18}$), 0,26% de disulfuro de

dimetilo (DMDS) y 30% en peso de aceite de sebo. El aceite de sebo contenía cadenas de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono (incluyendo el carbono carboxílico), que comprende predominantemente moléculas con 16 o 18 átomos de carbono en la cadena de ácidos grasos (incluyendo el carbono carboxílico).

5 Se alimentó la mezcla líquida a un reactor, como se ilustra en la Figura 4, que opera a 363 °C y una presión de 30
bares manométricos (3,1 MPa), a una velocidad de alimentación de 60 mL/hora. Se utilizó un catalizador de cobalto -
molibdeno sobre alúmina que fue sulfurado previamente usando un combustible diesel que contiene 4% del agente
de sulfuración Lubrizol SZ54. El catalizador fue acondicionado también previamente poniéndolo en contacto, bajo las
condiciones de reacción dadas a continuación, con una composición de gasóleo de refinería durante un período de 4
días. El gasóleo tenía una densidad relativa de 0,986, y contenía 1830 ppm de azufre y 104 ppm de nitrógeno.
10 Utilizando el método de la norma ASTM D2887, tenía un punto de ebullición del 10% de 236 °C y un punto de
ebullición del 90% de 370 °C.

A continuación, se reemplazó la alimentación acondicionadora de gasóleo con la composición de decalina / sebo /
DMDS. Para la etapa de acondicionamiento y la reacción de la hidrogenación de aceite de sebo, la velocidad
espacial por hora del líquido (VEHL) de la alimentación de líquido sobre el catalizador fue de 4 h⁻¹. Cuando se
efectuó la alimentación de decalina / sebo / DMDS al reactor, también se introdujo gas hidrógeno, de tal manera que
se mantuvo la relación de volumen de gas H₂ con respecto al volumen de materia prima líquida en un valor de 200
Nm³/m³ (volumen de gas a 15,6 °C y 1 atm). Se mantuvo la reacción durante un período de 5 días. Se recolectaron
muestras de líquido diariamente y se analizaron de acuerdo con un método cromatográfico descrito en la norma
ASTM D2887, y también por GCMS. Se analizaron muestras de gases residuales mediante cromatografía de gases.
20 Se determinó la cantidad de producto líquido en forma gravimétrica. Se midió el volumen de gases residuales
usando un medidor de flujo de prueba en húmedo.

El balance de masa calculado a partir de las cantidades de los componentes identificados de los productos líquidos y
gaseosos obtenidos fue del 99% con una desviación estándar del 1%. El balance de carbono fue del 100% con una
desviación estándar del 1%. A partir de estos resultados, es evidente que, para ambos experimentos, no se
observaron cantidades detectables de aceite de sebo no convertido en el producto líquido, y por lo tanto la operación
a presión más baja no redujo la conversión de aceite de sebo a los productos hidrocarbonados.
25

Ejemplo 2

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto porque se mantuvo la presión del reactor a 100
bares manométricos (10,1 MPa).

30 Tabla 1: Productos en la fase líquida para los experimentos de hidrogenación de sebo.

Compuesto	Átomos de carbono	Ejemplo 1 (30 bares manométricos)	Ejemplo 2 (100 bares manométricos)
Heptano		0,03	0,10
Octano		0,04	0,02
Ciclohexano, 1,3,5-trimetil-			0,02
Nonano		0,10	0,03
Decano		0,13	
Naftaleno, decahidro-, trans-(decalina)		45,75	46,32
1,1'-Biciclopentilo			0,08
Naftaleno, decahidro-, cis-(decalina)		26,82	27,49
2-Metildecilina (probablemente trans)			0,02

ES 2 437 998 T3

(continuación)

Compuesto	Átomos de carbono	Ejemplo 1 (30 bares manométricos)	Ejemplo 2 (100 bares manométricos)
Desconocido		0,12	0,03
Naftaleno, decahidro-2-metil-			0,01
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro- (tetralina)		1,37	0,45
Desconocido			0,02
Naftaleno		0,45	0,02
Desconocido		0,04	0,03
Dodecano	12	0,08	0,05
Dodecano, 2-metil-	13	0,04	0,02
Tridecano	13	0,70	0,43
Tridecano, 2-metil-	14	0,10	0,07
Tridecano, 3-metil-	14	0,08	0,05
Tetradecano	14	0,59	0,51
Tetradecano, 2-metil-	15	0,13	0,11
Tetradecano, 3-metil-	15	0,05	0,05
Pentadecano	15	3,95	2,92
Dodecano, 2-metil-8-propil-	16	0,12	
Pentadecano, 2-metil-	16		0,10
Pentadecano, 3-metil-	16	0,11	0,08
Hexadecano	16	2,83	3,57
Desconocido		0,05	0,03
Desconocido			0,03
Hexadecano, 2-metil-	17	0,07	0,08
Hexadecano, 3-metil-	17	0,09	0,09
Heptadecano	17	9,50	7,90
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	18	0,08	
Heptadecano, 2-metil-	18		0,06

(continuación)

Compuesto	Átomos de carbono	Ejemplo 1 (30 bares manométricos)	Ejemplo 2 (100 bares manométricos)
Heptadecano, 3-metil-	18		0,03
Ciclohexano, undecil-	17		0,03
1-Octadeceno	18		0,03
Docosano	22		0,03
Octadecano	18	6,01	8,80
Hexadecano, 2,6-dimetil-	18	0,04	
Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	20		0,06
Nonadecano	19	0,15	0,14
Eicosano	20	0,08	0,08
Eicosano, 2-metil-	20	0,04	0,03
Docosano	22	0,04	0,02
Tricosano	23	0,04	0,01
Tetracosano	24	0,05	
Pentacosano	25	0,06	
Hexacosano	26	0,10	
TOTAL		100,00	100,00

Ejemplo 3

- 5 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que la alimentación fue de 99,74% de decalina y 0,26% de DMDS (es decir, sin sebo). La VEHL fue de 2 h⁻¹.
- Las composiciones resultantes de las corrientes de producto líquido al final del día 5 para cada uno de los experimentos 1 y 2 se muestran en la tabla 1. A partir del Ejemplo 3, se demostró que la decalina produce tetralina y naftaleno, pero no otros hidrocarburos.
- 10 El rendimiento de hidrocarburos líquidos estuvo entre 94 y 95% con base en la alimentación total de líquido. Los productos derivados de sebo constituían el 26% en peso de los productos líquidos, lo que representa un rendimiento de producto líquido a partir de sebo de aproximadamente el 81% en peso.
- 15 La Tabla 2 muestra la distribución del número de átomos de carbono de los grupos de ácidos grasos presentes en una muestra típica de aceite de sebo. Únicamente están presentes las cadenas de número par (que incluye el grupo carboxilo).

Tabla 2: Distribución típica de grupos de ácidos grasos en el aceite de sebo.

Número de átomos de carbono en grupos de ácidos grasos ^a	Porcentaje en aceite de sebo (% en peso)
C12	0,5
C14	3,6
C16	27,7
C18	62,5
C20	0,4
C22	0,04
^a Incluyendo el grupo carboxilo.	

5 La Tabla 3 muestra la distribución de hidrocarburos producidos a partir del sebo, lo que demuestra que la distribución de hidrocarburos derivados de sebo en el producto es consistente con la distribución de las cadenas de ácidos grasos en el aceite de sebo.

Tabla 3: Distribución de los hidrocarburos derivados del sebo.

Relación de hidrocarburos	Ejemplo 1 (30 bares manométricos)	Ejemplo 2 (100 bares manométricos)
(C13 + C14) / (C13 a C18)	5%	4%
(C15 + C16) / (C13 a C18)	29%	27%
(C17 + C18) / (C13 a C18)	66%	69%

La Tabla 4 muestra la magnitud de la producción de productos hidrocarbonados R¹H en comparación con los productos hidrocarbonados R¹CH₃ bajo los dos diferentes conjuntos de condiciones.

10 Tabla 4: Comparación de los átomos de carbono en los productos hidrocarbonados derivados de aceite de sebo.

R ¹ H / (R ¹ H + R ¹ CH ₃)	Ejemplo 1 (30 bares manométricos)	Ejemplo 2 (100 bares manométricos)
C13 / (C13 + C14)	54%	46%
C15 / (C15 + C16)	58%	45%
C17 / (C17 + C18)	61%	47%

Los resultados muestran que los productos hidrocarbonados R¹H se ven favorecidos a presiones de reacción menores, y a presiones parciales de hidrógeno más bajas, que son producidas por una vía de reacción que consume menos hidrógeno.

15 La Tabla 5 muestra el análisis de los productos gaseosos de los ejemplos 1, 2 y 3. El rendimiento total de los compuestos con un sólo átomo de carbono y el rendimiento de dióxido de carbono son claramente superiores a una presión de reacción más baja.

Tabla 5: Rendimiento de los componentes gaseosos.

	Rendimiento		
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Presión en bares manométricos	30	100	30
Dióxido de carbono (% en peso de sebo)	1,51	0,62	0,00 ^a
Monóxido de carbono (% en peso de sebo)	0,49	0,16	0,00 ^a
Metano (% en peso de sebo)	0,13	0,30	0,02 ^a
Carbono total de "compuestos con un sólo átomo de carbono" (% en peso de sebo)	2,40	1,52	
Máximo teórico de "compuestos con un sólo átomo de carbono" (% en peso sobre sebo)	4,18	4,18	
% en moles de grupos carboxilo del sebo convertidos en compuestos con un sólo átomo de carbono	57	37	
Carbono total de "compuestos con un sólo átomo de carbono" (% en peso del total alimentado)	0,72	0,46	
Relación molar CO ₂ / (CO ₂ + CO + CH ₄)	0,57	0,37	
Relación molar CO ₂ / (CO + CH ₄)	1,334	0,58	
^a % en peso de decalina.			

Estos resultados muestran que la reacción a presión más baja no sólo produce más dióxido de carbono que la reacción a presión más alta, sino también que la proporción de dióxido de carbono con respecto a los subproductos hidrogenados de los mismos (es decir, monóxido de carbono y metano) también es mayor bajo condiciones de reacción de presión más baja. Además, la operación a presión más baja conduce a una mayor proporción de grupos carboxilo que se convierten en CO₂ y en otros compuestos con un sólo átomo de carbono.

Ejemplo 4

En este ejemplo se utilizó el mismo gasóleo derivado de refinería que el utilizado en la etapa de acondicionamiento del Ejemplo 1. También se utilizó aceite de colza, que contiene principalmente grupos de ácido grasos que tienen 18 átomos de carbono (incluyendo el carbono carboxílico) con 1, 2 o 3 dobles enlaces por fracción de ácido graso. El aceite particular seleccionado en este Ejemplo tenía un contenido muy bajo de ácido graso erúxico (22 átomos de carbono). Se utilizó el mismo catalizador sulfurado previamente que en el Ejemplo 1.

El experimento consta de tres etapas, cada una con una duración de 5 días. La primera etapa consistió en utilizar el gasóleo como el único líquido alimentado con el fin de acondicionar el catalizador, la segunda etapa fue una continuación de la primera, pero con el análisis del producto a intervalos regulares, y la etapa final fue la de reemplazar el gasóleo puro alimentado con una mezcla 70:30 % en peso de gasóleo y aceite de colza. El contenido de oxígeno de la mezcla líquida alimentada de gasóleo / aceite de semilla de colza fue del 3% en peso, con una contribución insignificante del gasóleo. Se mantuvo una VEHL de 4 h⁻¹ y una presión de 30 bares manométricos (3,1 MPa) durante todo el curso del experimento. En las etapas 2 y 3, se alimentó hidrógeno adicional al reactor con una

proporción de H₂ : aceite de 200 Nm³/m³. La temperatura era de 350 °C durante las etapas 1 y 2, y de 383 °C durante la tercera etapa.

- 5 Era evidente un aumento tanto en hidrocarburos de 17 como de 18 átomos de carbono en el rastreo por GC de los productos hidrocarbonados en comparación con la alimentación de gasóleo cuando estaba presente el aceite de colza en la alimentación del reactor.

Ejemplo 5

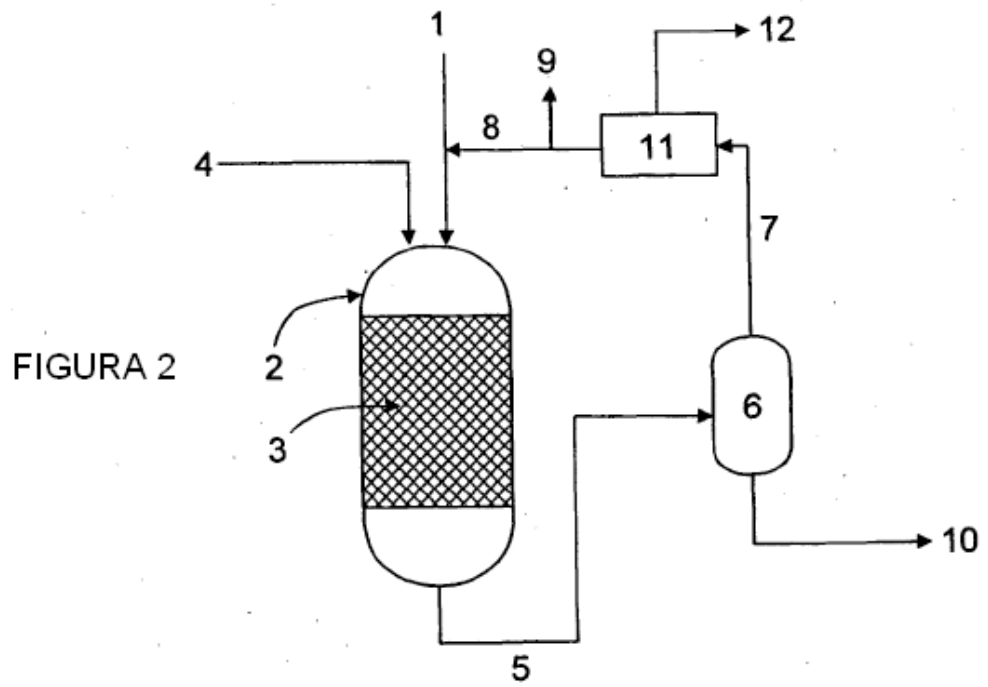
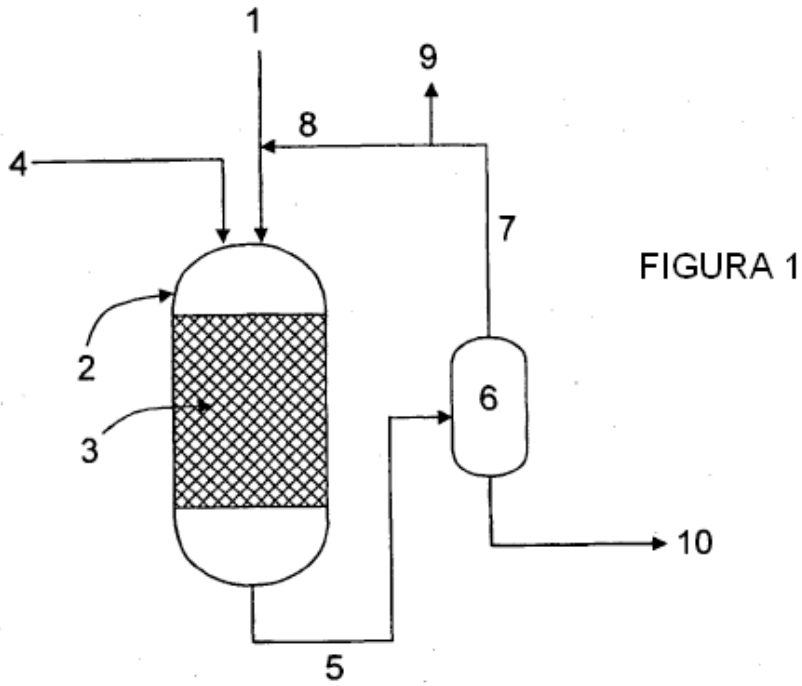
Esto se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 4, con la excepción de que se utilizó aceite de sebo en lugar de aceite de colza, y se mantuvo una temperatura de 363 °C a todo lo largo de las tres etapas del experimento. El contenido de oxígeno de la alimentación de la mezcla de gasóleo / aceite de sebo fue del 3% en peso.

- 10 La adición de aceite de sebo para la alimentación de gasóleo líquido dio como resultado un aumento medible del 23% en peso de hidrocarburos de 16 a 18 átomos de carbono en el producto líquido, dando un rendimiento de combustible diesel a partir del sebo del 75% en peso. La relación molar de hidrocarburos (C₁₅ + C₁₆) : (C₁₇ + C₁₈) fue de aproximadamente 1:2, lo que refleja la relación de unidades de ácidos grasos de 16 átomos de carbono : 18 átomos de carbono del aceite de sebo.
- 15 Las relaciones molares de hidrocarburos con números pares e impares, es decir, las relaciones de 15 átomos de carbono : 16 átomos de carbono y 17 átomos de carbono : 18 átomos de carbono, fueron aproximadamente de 1 : 1, lo que sugiere que el 50% de los grupos de ácidos grasos se descomponen mediante descarboxilación (ecuación 1) y 50% por hidrogenación (ecuación 2) bajo las condiciones empleadas.
- 20 En ambos experimentos 4 y 5, el producto líquido obtenido durante la etapa 2 era diesel bajo en azufre, que contiene típicamente entre 50 y 100 ppm de azufre (expresado como azufre elemental). El producto en fase gaseosa de la reacción contenía principalmente hidrógeno y H₂S sin reaccionar, con cantidades traza de hidrocarburos ligeros.
- 25 Cuando se añadió el aceite biológico al gasóleo durante la etapa 3 de cada experimento, el producto líquido también contenía aproximadamente 2% en peso de un componente acuoso, y el producto en fase gaseosa contenía adicionalmente propano CO, CO₂ y metano. El contenido de oxígeno de la porción no acuosa del producto en fase líquida era menor al 0,03% en peso. La fase acuosa contenía cantidades menores de componentes orgánicos, que eran principalmente ácidos carboxílicos livianos con una concentración total en el agua de menos de 100 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de hidrocarburos a partir de un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, el cual comprende las etapas de:
- 5 (a) alimentación de hidrógeno y una composición de reacción que comprende un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo a un reactor;
- 10 (b) el mantenimiento de las condiciones dentro del reactor de tal manera que el hidrógeno reaccione con el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo para producir uno o más compuestos de un sólo átomo de carbono seleccionados de entre uno o más de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄), y uno o más productos hidrocarbonados derivados a partir del ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, en donde la reacción entre el hidrógeno y el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo se cataliza utilizando un catalizador soportado de CoMo, en donde la presión total en el reactor es de 31 bares absolutos (3,1 MPa) o menos y en donde la temperatura de reacción está en el intervalo de 200 a 430 °C;
- (c) retirar del reactor una corriente de producto que comprende hidrógeno que no ha reaccionado, los uno o más compuestos de un átomo de carbono, y uno o más productos hidrocarbonados;
- 15 (d) alimentar la corriente de producto a un separador instantáneo, a partir del cual se separan una fracción en fase de vapor que comprende compuestos de un átomo de carbono e hidrógeno no reaccionado de una fracción líquida que comprende los uno o más productos hidrocarbonados; y
- (e) reciclar al menos una porción del hidrógeno no reaccionado en la fracción de vapor al reactor;
- 20 en donde el proceso comprende controlar una o más de la presión total en el reactor, la presión parcial de hidrógeno en el reactor, la temperatura de la reacción, la relación molar de grupos carboxilato con respecto al hidrógeno en el reactor y la velocidad espacial de la composición de la reacción sobre el catalizador de tal manera que: la relación molar de compuestos de un sólo átomo de carbono producidos por la reacción con los grupos carboxilato presentes en el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo en la composición de la reacción como la alimentada al reactor se mantiene por encima de un valor de 0,37:1; y la relación de moles de dióxido de carbono con respecto a la suma del monóxido de carbono y el metano se mantiene por encima de un valor de 0,58:1.
- 25 2. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que los productos hidrocarbonados tienen puntos de ebullición en el intervalo de ebullición del combustible diesel y/o tienen en el intervalo de 10 a 22 átomos de carbono.
3. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2, en el que el ácido carboxílico y/o un derivado del mismo se derivan de un aceite o grasa biológica.
- 30 4. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador es CoMo soportado sobre alúmina gamma.
5. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se miden las cantidades de los componentes con un sólo átomo de carbono en la fracción de vapor del separador instantáneo.
- 35 6. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se remueve el dióxido de carbono de la fracción de vapor antes de reciclar al menos una porción del hidrógeno sin reaccionar al reactor.
7. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 6, en el que el dióxido de carbono removido de la fracción de vapor se captura por medio de secuestro.
- 40 8. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se pone en contacto la fracción de vapor con una membrana selectiva permeable al hidrógeno, en la que se separa y se recicla el hidrógeno al reactor.
9. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se alimenta la fracción líquida del separador instantáneo a la columna de fraccionamiento para producir dos o más fracciones, al menos una de las cuales contiene hidrocarburos en el intervalo de ebullición del combustible diesel.
- 45 10. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición de la reacción contiene adicionalmente hidrocarburos que sirven como materia prima.

11. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 10, en el que los hidrocarburos que sirven de materia prima se derivan de una refinería de petróleo crudo, y tienen puntos de ebullición en el intervalo de ebullición del combustible diesel.
- 5 12. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 11, en el que los hidrocarburos que sirven de materia prima contienen adicionalmente compuestos de azufre, por lo menos algunos de los cuales se convierten en H₂S en el reactor.
13. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 12, en el que los hidrocarburos que sirven de materia prima tienen puntos de ebullición en el intervalo de ebullición del combustible diesel, y forman parte de la fracción líquida del separador instantáneo.
- 10 14. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 12 o en la reivindicación 13, en el que los hidrocarburos que sirven de materia prima contienen adicionalmente, compuestos de azufre, y H₂S, se separan de la corriente de producto en la fracción de vapor del separador instantáneo.
- 15 15. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 14, en la que al menos una porción del hidrógeno que no reaccionó en la fracción de vapor se recicla al reactor, y se remueve el H₂S de la fracción de vapor antes de reciclar el hidrógeno que no reaccionó al reactor.



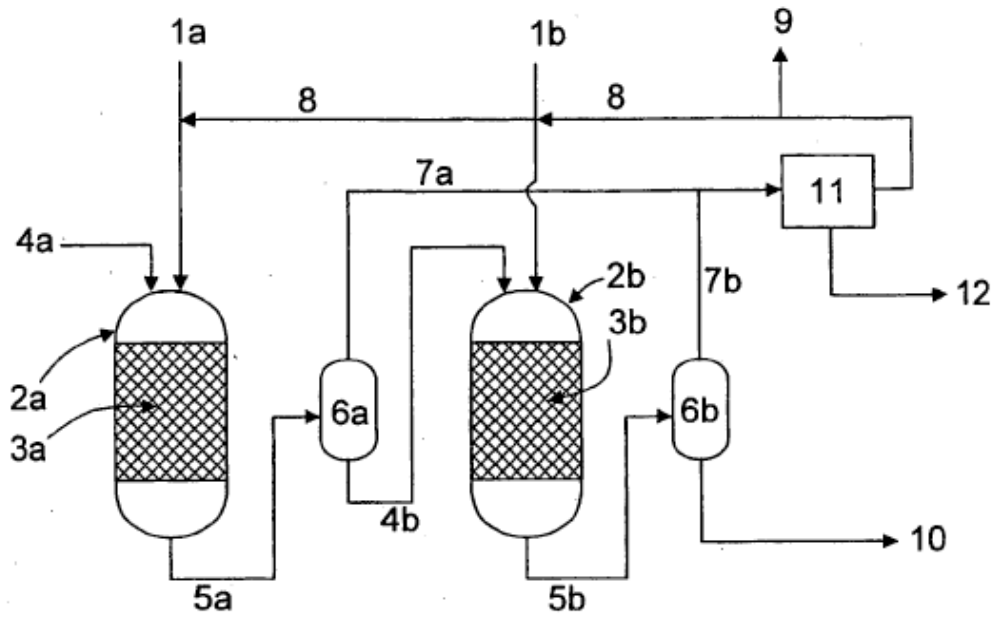


FIGURA 3

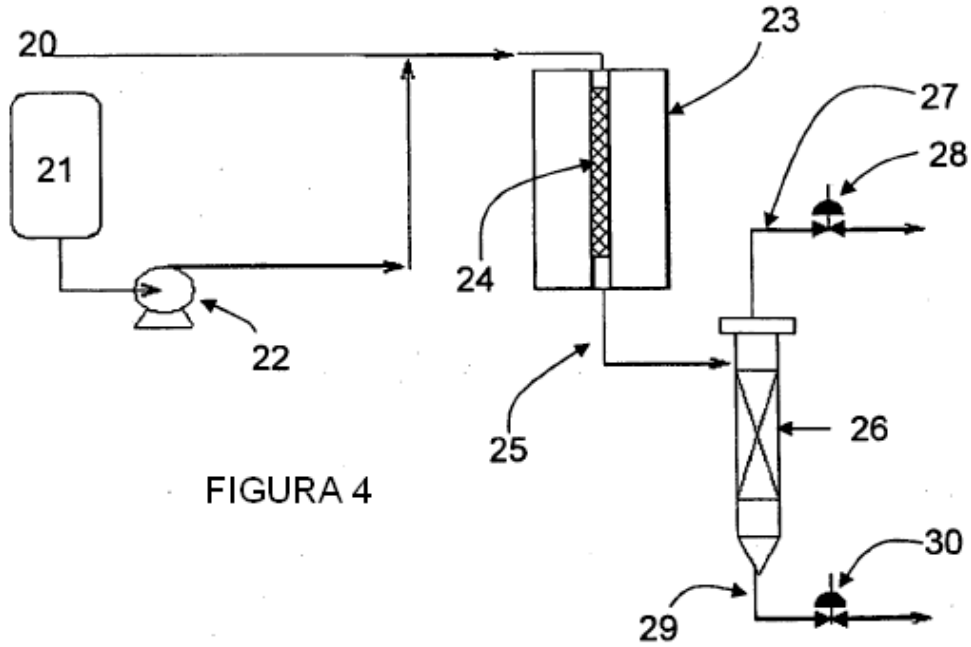


FIGURA 4