

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 066**

51 Int. Cl.:

C07C 1/22 (2006.01)

C07C 1/24 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2007 E 07824013 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2069268**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de ácidos carboxílicos y derivados hasta hidrocarburos**

30 Prioridad:

06.10.2006 EP 06255162

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

11.03.2014

73 Titular/es:

**BP OIL INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
CHERTSEY ROAD
SUNBURY ON THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:

**GUDDÉ, NICHOLAS, JOHN y
TOWNSEND, JAMES, ADAM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 447 066 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 para la hidrogenación de ácidos carboxílicos y derivados hasta hidrocarburos

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

- 5 Se cree comúnmente que las concentraciones incrementadas de dióxido de carbono atmosférico (CO₂) pueden conducir al cambio climático a través de efectos de calentamiento mundial. Se cree que la quema de combustibles fósiles es responsable principalmente de tales incrementos atmosféricos, y los gobiernos están empezando a fijar objetivos para regular o reducir las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono en un intento de mitigar y reducir tales efectos.
- 10 Los combustibles líquidos, tales como la gasolina, el gas de petróleo licuado (LPG, por sus siglas en inglés), el gasóleo y los combustibles de aviación son fuentes principales de emisiones de dióxido de carbono atmosférico. Principalmente, se derivan de combustibles fósiles tales como crudo de petróleo, gas natural y hulla. El gas natural y la hulla, por ejemplo, se puede convertir en gas de síntesis a través de procedimientos tales como reformado con vapor de síntesis u oxidación parcial en los que el gas de síntesis se convierte posteriormente en productos
- 15 hidrocarbonados líquidos mediante síntesis de Fischer Tropsch. El crudo de petróleo se destila típicamente en diversas fracciones basadas en diferentes puntos de ebullición en una refinería, que se pueden utilizar como combustibles directamente, o después de una conversión adicional.

- Un enfoque para reducir las contribuciones a las concentraciones de CO₂ atmosférico relacionadas con el ser humano es utilizar biomasa como un combustible, o preparar combustibles a partir de una fuente de biomasa. La biomasa de produce finalmente a partir de dióxido de carbono atmosférico a través de fotosíntesis y procesos relacionados, y de ahí que cualquier CO₂ liberado durante la combustión se habrá derivado originalmente de la atmósfera. Por lo tanto, los combustibles se pueden considerar con neutros para el CO₂.
- 20

- Un ejemplo de combustible derivado de biomasa es el biodiésel. Un tipo de biodiésel comprende una combinación de gasóleo derivado de combustibles fósiles regular y un aceite biológico (bioaceite), típicamente un aceite vegetal tal como aceite de colza, girasol o maíz. Sin embargo, la utilización de aceites biológicos directamente como un combustible no siempre es deseable ya que pueden provocar el ensuciamiento de los motores a través de coquificación o polimerización, y pueden contaminar el lubricante del motor, reduciendo su eficacia.
- 25

- Los aceites biológicos están comprendidos principalmente por triglicéridos de ácido graso, y se pueden convertir en los hidrocarburos correspondientes a la cadena hidrocarbonada del ácido graso mediante reacción con hidrógeno, en un procedimiento denominado a menudo hidrodeseoxigenación. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en el documento US 5.705.722, que se refiere a la producción de hidrocarburos a través de la hidrogenación de aceites biológicos, y la combinación de los hidrocarburos con un combustible diésel.
- 30

- Otro procedimiento de hidrodeseoxigenación ha sido descrito por Baldauf & Balfanz en VDE Reports n° 1126 (1994) pp 153-168, en el que aceites derivados biológicamente se pueden coalimentar con un material de alimentación de aceite mineral a una unidad de hidrodeseulfurización de una refinería, en la que el aceite mineral se hidrodeseulfuriza y el aceite biológico se hidrodeseoxigena para producir un combustible diésel.
- 35

- Sin embargo, un problema con los susodichos procedimientos de hidrodeseoxigenación es que se producen óxidos de carbono (CO_x). Típicamente, estos se separan de los hidrocarburos obtenidos como producto en la fracción de vapor de un separador de vaporización instantánea, junto con hidrógeno sin reaccionar. Es deseable reciclar el hidrógeno al reactor para evitar un residuo excesivo. Sin embargo, la presencia de óxidos de carbono en la fracción de vapor restringe la cantidad que se puede reciclar, ya que los óxidos de carbono se acumularían de otro modo en el reactor a niveles que afectarían negativamente a los rendimientos de hidrocarburo y contribuirían a la desactivación del catalizador.
- 40

- Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de un procedimiento mejorado para producir hidrocarburos a partir de aceites derivados biológicamente que mitigue o incluso elimine tales problemas.
- 45

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir hidrocarburos a partir de un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, procedimiento que comprende las etapas de:

- (a) alimentar a un reactor hidrógeno y una composición de reacción que comprende un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo y compuestos de azufre;
- 50 (b) mantener condiciones dentro del reactor tales que el hidrógeno reaccione con el ácido carboxílico y/o el derivado del mismo para producir uno o más óxidos de carbono y uno o más hidrocarburos obtenidos como producto

derivados del ácido carboxílico y/o el derivado del mismo, y los compuestos de azufre reaccionen en el reactor para formar sulfuro de hidrógeno, en donde la reacción está catalizada y se realiza a una temperatura en el intervalo de 200 a 430°C y una presión en el intervalo de 2 a 20 MPa (20 a 200 bar (a));

5 (c) retirar del reactor una corriente obtenida como producto que comprende hidrógeno sin reaccionar, el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto, el sulfuro de hidrógeno y el uno o más óxidos de carbono;

(d) alimentar la corriente obtenida como producto a un separador de vaporización instantánea;

(e) retirar del separador de vaporización instantánea una fracción de vapor y una fracción líquida, en el que la fracción de vapor comprende hidrógeno, el sulfuro de hidrógeno y el uno o más óxidos de carbono, y la fracción líquida comprende el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto;

10 (f) separar por arrastre el sulfuro de hidrógeno de la fracción de vapor utilizando una amina líquida; y

(g) reciclar al reactor al menos una porción de la fracción de vapor;

15 en donde el procedimiento comprende controlar una o más de la temperatura de reacción, la presión parcial de hidrógeno en el reactor, la presión total en el reactor y la relación molar de hidrógeno a ácido carboxílico y/o derivado del mismo en el reactor de modo que a concentración total del uno o más óxidos de carbono en la fracción de vapor procedente del separador de vaporización instantánea se mantenga a o por debajo de un valor de 1% en peso.

20 El procedimiento de la presente invención se puede utilizar para producir un combustible hidrocarbonado a través de la hidrodesoxigenación de un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo. Dependiendo de los intervalos de punto de ebullición del uno o más hidrocarburos obtenidos como producto derivados del ácido carboxílico y/o derivado del mismo, se pueden utilizar directamente como combustibles, por ejemplo como gasóleo, gasolina o combustible de aviación, o se pueden combinar con materiales combustibles existentes. Como hay poca o ninguna diferencia entre los hidrocarburos en los materiales combustibles existentes y los hidrocarburos obtenidos como producto derivados del ácido carboxílico y/o el derivado del mismo, entonces no hay problemas de compatibilidad con los motores existentes, y de ahí que no se requieran modificaciones de los motores.

25 El procedimiento comprende alimentar una composición de reacción que comprende el ácido carboxílico y/o derivado del mismo a un reactor, en donde se convierte en presencia de hidrógeno en uno o más hidrocarburos obtenidos como producto. También se producen monóxido de carbono y dióxido de carbono (colectivamente denominados CO_x). Una corriente obtenida como producto que comprende los hidrocarburos obtenidos como producto, hidrógeno sin reaccionar y CO_x se retira del reactor y se alimenta a un separador de vaporización instantánea, en el que una fracción de vapor que comprende componentes volátiles tales como hidrógeno sin reaccionar y CO_x se separa de una fracción líquida que comprende el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto. A fin de reciclar el hidrógeno sin reaccionar y mejorar la eficacia de hidrógeno del procedimiento, el CO_x necesita ser separado del hidrógeno. Típicamente, esto es extremadamente complejo y difícil de conseguir, y de ahí que en la práctica convencional se tome un gas de purga de la mezcla gaseosa para evitar que el CO_x y otras impurezas se acumulen en el reactor. Las concentraciones incrementadas de CO_x en el reactor pueden disminuir las presiones parciales de hidrógeno en el mismo, dando como resultado rendimientos reducidos de los hidrocarburos obtenidos como producto. Adicionalmente, la presencia de monóxido de carbono en particular puede provocar una pérdida de actividad catalítica a través de la formación de especies de carbonilo metálico volátiles, algunas de las cuales pueden ser muy tóxicas, por ejemplo carbonilo de níquel.

40 Se ha encontrado ahora que las concentraciones de CO_x en la fracción de vapor del separador de vaporización instantánea se pueden mantener a o por debajo de un valor predeterminado controlando diversos parámetros de reacción, por ejemplo uno o más de la temperatura, la presión, la presión parcial de hidrógeno y la relación molar de hidrógeno a ácido carboxílico y/o derivado del mismo. Manteniendo la concentración de uno o más óxidos de carbono a o por debajo de un valor predeterminado, el porcentaje de la fracción de vapor que se necesita retirar a través de la corriente de purga se puede reducir, y de ahí que la cantidad de hidrógeno reciclado se pueda incrementar, mejorando así la utilización de hidrógeno y reduciendo los residuos. Controlar la composición de la fracción de vapor procedente del separador de vaporización instantánea, y de ahí la corriente de reciclado de hidrógeno, es diferente a la utilización de una corriente de purga, que sólo controla la cantidad de la fracción de vapor que se recicla al reactor.

50 Las concentraciones de CO_x en la fracción de vapor del separador de vaporización instantánea se pueden reducir incrementando la presión parcial de hidrógeno en el reactor, por ejemplo incrementando la presión total y/o incrementando el caudal de hidrógeno al reactor. La presión total se mantiene típicamente a o por encima de 2 MPa (20 bar (a)), por ejemplo a o por encima de 5 MPa (50 bar (a)) para asegurar conversiones suficientes. La presión se mantiene a o por debajo de 20 MPa(200 bar (a)) para reducir los costes asociados con las altas especificaciones del

reactor y el equipo de compresión que de otro modo serían necesarios para presiones superiores. Incrementar la presión total del reactor también puede disminuir las concentraciones de CO_x de la fracción de vapor, y se puede conseguir, por ejemplo, incrementando el caudal de uno o más del hidrógeno reciente o la corriente de reciclado de hidrógeno desde la fracción de vapor del separador de vaporización instantánea al reactor. Las concentraciones de CO_x también se pueden disminuir incrementando la relación molar de hidrógeno a ácido carboxílico y/o derivado del mismo, por ejemplo incrementando el caudal de hidrógeno al reactor, reduciendo el flujo de corrientes de procesamiento que comprenden ácido carboxílico y/o derivado del mismo al reactor, o reduciendo la concentración de ácido carboxílico y/o derivado del mismo en la composición de reacción, tal como incrementando su dilución con hidrocarburos utilizados como material de alimentación según se describe posteriormente. La relación molar de hidrógeno (H₂) a los grupos carboxilato presentes en el ácido carboxílico y/o derivado del mismo se mantiene preferiblemente a o por encima de 3:1 para asegurar suficiente rendimiento de hidrocarburos obtenidos como producto. Otro modo de reducir las concentraciones de CO_x es incrementar la temperatura de reacción. Para mantener velocidades de reacción suficientes, la temperatura se mantiene a o por encima de 200°C, mientras que se mantienen temperaturas de o por debajo de 430°C para asegurar suficiente selectividad hacia los hidrocarburos obtenidos como producto deseados.

En la presente invención, el valor predeterminado para la concentración de CO_x total en la fracción de vapor del separador de vaporización instantánea es 1% en peso o menos, tal como 0,1% en peso o menos. Preferiblemente, la concentración es 500 ppm o menos, tal como 100 ppm o menos. Al menos una porción de la fracción de vapor se recicla al reactor, controlándose opcionalmente la fracción de vapor reciclada mediante la utilización de una corriente de purga.

La concentración de uno o más óxidos de carbono en la fracción de vapor se puede determinar por diversos medios, por ejemplo técnicas cromatográficas tales como cromatografía de gases, o mediante técnicas ópticas tales como espectroscopía de infrarrojo o de infrarrojo próximo. Estas se pueden utilizar opcionalmente en una configuración en línea. El valor predeterminado puede ser para uno de los óxidos de carbono, por ejemplo valores predeterminados individuales para cualquiera o ambos de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, o alternativamente puede ser un valor único para la concentración de CO_x total combinada. Una ventaja de determinar las concentraciones de CO, CO₂ o CO_x total en la fracción de vapor de la zona de separación de vaporización instantánea es que están presentes menos componentes adicionales en comparación con la corriente obtenida como producto retirada del reactor, lo que evita los posibles solapamientos de picos y la interferencia, dando como resultado una precisión mejorada en las medidas analíticas.

La reacción de hidrogenación en el reactor puede estar catalizada o no catalizada. Según un procedimiento de la presente invención, la reacción está catalizada. Catalizadores adecuados incluyen catalizadores de hidrotratamiento, por ejemplo los que comprenden uno o más de Pd, Pt, Ni, Ru, Cu, Co, Cr, Mo y W, comprendiendo los catalizadores particularmente preferidos Ni o Co en combinación con Mo. El catalizador típicamente está soportado sobre un óxido inorgánico tal como circonia, titanía o alúmina y, preferiblemente alúmina y.

La composición de reacción puede comprender más de un ácido carboxílico y/o derivado del mismo. El uno o más ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos se eligen preferiblemente de modo que las características del punto de ebullición y/o el número de átomos de carbono en los hidrocarburos obtenidos como producto producidos a partir de los mismos estén en el mismo intervalo que los del combustible hidrocarbonado deseado. Por ejemplo, los combustibles diésel típicamente comprenden hidrocarburos que tienen en el intervalo de 10 a 22 átomos de carbono, y típicamente tienen un intervalo de punto de ebullición de o dentro de 150 a 400°C. Así, los ácidos carboxílicos y/o los derivados de los mismos que producen hidrocarburos con números de átomos de carbono en este intervalo y/o que hierven a o dentro de este intervalo de temperatura son adecuados para ser utilizados como combustible diésel, o para combinar con combustible diésel.

Un derivado de un ácido carboxílico es un compuesto que puede liberar el ácido carboxílico correspondiente cuando se hidroliza, por ejemplo un éster o un anhídrido. Incluidos en esta definición están compuestos que comprenden más de un grupo carboxilato, por ejemplo ácidos dicarboxílicos, diésteres o di- o tri-glicéridos. También son adecuados ácidos grasos y/o sus ésteres, con la fórmula general R¹C(O)OH y/o R¹C(O)O-R², donde R¹ y R² son típicamente cadenas hidrocarbonadas. Ejemplos de ácidos grasos y/o ésteres adecuados para la utilización según la presente invención en la producción de un combustible diésel incluyen, por ejemplo, ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, linoleico, linolénico, oleico, araquídico y erúxico y/o ésteres de los mismos, en donde R¹ comprende 11, 13, 15, 17, 17, 17, 19 y 21 átomos de carbono, respectivamente. Los ésteres pueden comprender grupos R² con 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 triglicérido, con la fórmula general [R¹C(O)O]_nC₃H₅(OH)_{3-n}, donde n = 1, 2 o 3 para mono-, di- o tri-glicéridos, respectivamente. Los ácidos grasos y/o ésteres de los mismos pueden tener grupos hidrocarbonados saturados o insaturados. Los di- o tri-glicéridos pueden comprender cadenas hidrocarbonadas derivadas de ácidos grasos iguales o diferentes.

En una realización preferida de la invención, el ácido carboxílico y/o el derivado del mismo se deriva de biomasa, de modo que los hidrocarburos obtenidos como producto derivados del mismo tengan una contribución reducida o

incluso cero a las concentraciones de CO₂ atmosférico. Ejemplos de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos derivados biológicamente incluyen triglicéridos de ácido graso, que típicamente son los componentes principales de aceites o grasas derivados de plantas o animales, y también los ácidos grasos libres correspondientes.

5 Fuentes biológicas adecuadas de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos incluyen aceites derivados de plantas, tales como aceite de colza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite Canola, aceite de girasol, taloil, aceite de maíz, aceite de soja y aceite de oliva. También son adecuados aceites o grasas animales, tales como aceite de pescado, manteca de cerdo, sebo, grasa de pollo, o leche y productos derivados de la leche, como lo son aceites derivados de microorganismos, por ejemplo microalgas. También se pueden utilizar aceites residuales, tales como aceites de cocina utilizados.

10 Los aceites o grasas biológicos comprenden preferiblemente ácidos grasos cuyos grupos hidrocarbonados tienen números de átomos de carbono equivalentes a hidrocarburos encontrados típicamente en el combustible diésel. Los hidrocarburos obtenidos como producto correspondientes así obtenidos se pueden utilizar directamente como un combustible diésel, o alternativamente combinarse o incorporarse de otro modo en un combustible diésel a partir de otras fuentes, tales como fuentes derivadas de minerales. Preferiblemente, la hidrodeshidrogenación del ácido
15 carboxílico y/o derivado del mismo produce hidrocarburos obtenidos como producto que tienen en el intervalo de 15 a 18 átomos de carbono.

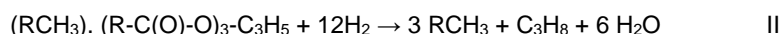
Opcionalmente, si los hidrocarburos obtenidos como producto son lineales, pueden sufrir una isomerización posterior para producir combustibles con propiedades mejoradas, tales como un comportamiento de combustión superior y/o características de flujo en frío mejoradas.

20 En la hidrodeshidrogenación de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos, se cree que los hidrocarburos obtenidos como producto se han de producir a través de al menos dos rutas de reacción diferentes. Una ruta es la hidrogenación del grupo carboxilo, que produce agua y da como resultado que el carbono carboxílico sea parte del hidrocarburo obtenido como producto. Otra ruta es la eliminación de CO₂, que da como resultado la formación de CO₂ y un hidrocarburo obtenido como producto que carece del carbono carboxílico.

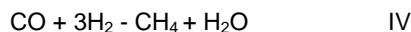
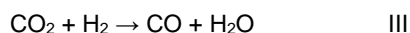
25 Una ruta de reacción se ilustra en la ecuación I, que se refiere a la hidrodeshidrogenación de un triglicérido de ácido graso, en la que el grupo carboxilo se retira del componente de ácido graso como CO₂, denominada descarboxilación, conduciendo a un hidrocarburo obtenido como producto (RH) que carece del carbono del carboxilato.



30 Una ruta alternativa implica la hidrogenación del grupo carboxilo, en la que el oxígeno se retira de la molécula como agua, según la ecuación II, y da como resultado un hidrocarburo obtenido como producto que comprende el carbono del carboxilato



Otras reacciones que se cree que se producen son la reducción de CO₂ hasta monóxido de carbono y metano, según las reacciones III y IV.



40 El ácido carboxílico y/o derivado del mismo puede no ser el único constituyente de la composición de reacción. En una realización, la composición de reacción también comprende hidrocarburos, en lo sucesivo en la presente denominados hidrocarburos utilizados como material de alimentación para distinguirlos de los hidrocarburos obtenidos como producto producidos a partir de la hidrodeshidrogenación del ácido carboxílico y/o el derivado del mismo. Hidrocarburos utilizados como material de alimentación adecuados incluyen los derivados de corrientes de refinado, o los derivados de la síntesis de Fischer-Tropsch. En una realización, los hidrocarburos utilizados como material de alimentación son adecuados por sí mismos para la utilización como un combustible, tal como gasolina, gasóleo o combustible de aviación. Los hidrocarburos utilizados como material de alimentación resultantes del refinado de crudo de petróleo y adecuados para la utilización como un gasóleo se pueden derivar, por ejemplo, de una o más corrientes de refinado tales como un destilado medio de primera destilación o la fracción de gasoil pesada, o gasoil de vacío craqueado catalíticamente. En una realización alternativa, pueden ser una mezcla relativamente bruta de hidrocarburos, resultante de una combinación de varias corrientes de procesamiento
45 hidrocarbonadas. A continuación, la corriente obtenida como producto, que comprende los hidrocarburos obtenidos como producto, se puede destilar o fraccionar para producir uno o más combustibles hidrocarbonados, por ejemplo uno o más de gasolina, gasóleo o combustible de aviación.

Opcionalmente, cuando los hidrocarburos utilizados como material de alimentación comprenden compuestos que contienen heteroátomos, por ejemplo componentes que contienen azufre tales como mercaptanos o compuestos tiofénicos que a menudo están presentes en corrientes de refinería, se pueden someter a un hidrotreamiento previo, tal como hidrodesulfurización, antes de alimentarse al reactor con el ácido carboxílico y/o el derivado del mismo.

5 Alternativamente, tales reacciones de hidrotreamiento se pueden llevar a cabo simultáneamente con y en el mismo reactor que la reacción de hidrodesoxigenación que produce hidrocarburos obtenidos como producto a partir del ácido carboxílico y/o un derivado del mismo. Así, el procedimiento de la presente invención se puede utilizar simultáneamente para desoxigenar el ácido carboxílico y/o el derivado del mismo y para desulfurizar hidrocarburos utilizados como material de alimentación dentro del mismo reactor. Tal procedimiento es ventajoso ya que se puede
10 reacondicionar para procedimientos de refinería existentes, lo que reduce la cantidad de equipo requerido, y de ahí minimiza el gasto de capital operativo.

En procedimientos en los que la reacción comprende hidrocarburos utilizados como material de alimentación en el intervalo de ebullición de los combustibles diésel, la concentración de ácido carboxílico y/o derivado del mismo es preferiblemente al menos 1% en peso y preferiblemente al menos 2% en peso, ya que los hidrocarburos obtenidos como producto derivados de ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos, particularmente aceites biológicos, mejoran las propiedades de ignición y el índice de cetano del combustible diésel resultante. Adicionalmente, la concentración de ácido carboxílico y/o derivado es preferiblemente 50% en peso o menos, tal como 40% en peso o menos, y es más preferiblemente 20% en peso o menos, a fin de minimizar el grado de modificación requerido en el aparato de reciclado de hidrógeno entre la zona de separación de vaporización instantánea y el reactor cuando se
15 reacondiciona el procedimiento para unidades de hidrotreamiento o hidrodesulfurización de refinería existentes.

Los procedimientos de hidrotreamiento, por ejemplo como los utilizados para la desulfurización de un combustible diésel y/o la hidrodesoxigenación del ácido carboxílico y/o el derivado del mismo, se llevan a cabo típicamente a temperaturas en el intervalo de 200 a 430°C y presiones en el intervalo de 2 a 20 MPa (20 a 200 bar (a)), por ejemplo en el intervalo de 5 a 20 MPa (de 50 a 200 bar (a)). La rigurosidad de las condiciones depende de la naturaleza de los hidrocarburos utilizados como material de alimentación y el ácido carboxílico y/o derivado del mismo que se alimente al reactor, y de la naturaleza del combustible deseado. En una realización preferida, en la que los hidrocarburos utilizados como material de alimentación son adecuados para la utilización como un combustible diésel y la fuente de ácido carboxílico y/o derivado del mismo es un aceite biológico, se mantienen temperaturas de reacción en el intervalo de 200 a 410°C, preferiblemente en el intervalo de 320°C a 410°C, y se
25 mantienen presiones de reacción típicas en el intervalo de 2 a 20 MPa (20 a 200 bar (a)) preferiblemente de 5 a 20 MPa (de 50 a 200 bar (a)). Bajo estas condiciones, son típicas conversiones de más de 90% del ácido carboxílico y/o derivado del mismo coalimentado, y habitualmente se alcanza una conversión mayor del 95%. Las reacciones de hidrogenación están catalizadas adecuadamente por catalizadores de hidrotreamiento, como los descritos anteriormente.

35 La composición de reacción comprende compuestos de azufre, típicamente como un constituyente de los hidrocarburos utilizados como material de alimentación, y se produce sulfuro de hidrógeno (H₂S), que se separa de los hidrocarburos obtenidos como producto y los hidrocarburos utilizados como material de alimentación en la fracción de vapor del separador de vaporización instantánea. La fracción líquida comprende hidrocarburos tanto obtenidos como producto como utilizados como material de alimentación. A fin de evitar que el H₂S sea devuelto al reactor, se separa por arrastre de la fracción de vapor, utilizando una amina líquida, antes de que el hidrógeno sin reaccionar se recicle de nuevo al reactor. La presencia de CO_x no es deseable en tal procedimiento, ya que el dióxido de carbono en particular también se disolverá en la amina junto con el H₂S. Esto reduce la concentración de H₂S que puede ser absorbida por la amina, lo que incrementa la cantidad de amina requerida, y de ahí incrementa la energía y los materiales requeridos para la regeneración y el reciclado de la amina.

45 La fracción líquida procedente del separador de vaporización instantánea se alimenta típicamente a una unidad de separación adicional, por ejemplo una unidad de fraccionación o destilación, para separar la mezcla de hidrocarburos en diversas fracciones de combustible, por ejemplo una fracción de gasóleo, una fracción de queroseno y una fracción ligera que comprende LPG e hidrocarburos de gasolina.

En la producción de un combustible diésel a través de cohidrogenación, hidrocarburos de crudo de petróleo derivados de refinería se utilizan típicamente como los hidrocarburos utilizados como material de alimentación, que comprenden predominantemente alcanos junto con cantidades menores de olefinas y/o uno o más compuestos que contienen heteroátomos. Típicamente, los compuestos que contienen heteroátomos son compuestos que contienen azufre tales como sulfuros, tiofenos, benzotiofenos y mercaptanos. La composición de los hidrocarburos utilizados como material de alimentación puede variar, dependiendo de la naturaleza de las corrientes de refinería utilizadas y la fuente de crudo de petróleo de la que se derivan. Típicamente, el contenido de azufre es 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 concentraciones típicamente por encima de 0,01% en peso, y pueden estar presentes en concentraciones de hasta 20% en peso, por ejemplo hasta 10% en peso o hasta 5% en peso. Otros posibles constituyentes de la primera corriente obtenida como producto que contiene hidrógeno incluyen
60 compuestos aromáticos o alcanos cíclicos tales como naftenos.

5 Las concentraciones de azufre que quedan en la fracción líquida que contiene hidrocarburos obtenidos como producto e hidrocarburos utilizados como material de alimentación del separador de vaporización instantánea típicamente son menores de 200 ppm expresadas como azufre elemental. Por otra parte, las concentraciones de olefinas típicamente son menores de 1% en peso, por ejemplo 0,1% en peso o menos. La fracción líquida comprende hidrocarburos resultantes de la corriente precursora de hidrocarburos combustibles hidrotratada, y también uno o más hidrocarburos resultantes del ácido carboxílico y/o el derivado del mismo. Típicamente, la fracción líquida se fracciona posteriormente para separar los componentes en diversas fracciones de combustible.

El procedimiento se ilustrará ahora mediante el siguiente ejemplo, y con referencia a la Figura 1 que es una ilustración esquemática de un procedimiento según la presente invención.

10 Un aceite o una grasa 1 biológicos y un aceite 2 mineral derivado de una mezcla de corrientes de refinado que comprenden hidrocarburos utilizados como material de alimentación en el intervalo de ebullición de los combustibles diésel y uno o más compuestos de azufre se alimentan al reactor 3 que contiene un lecho fijo de un catalizador 4 de hidrotratamiento, típicamente NiMo sobre alúmina o CoMo sobre alúmina. Se alimenta hidrógeno al reactor a través del conducto 5. Una corriente obtenida como producto se retira del reactor a través del conducto 6 y se alimenta a un separador 7 de vaporización instantánea, en el que una fracción 8 de vapor que comprende hidrógeno sin reaccionar, hidrocarburos ligeros tales como metano y propano, agua, sulfuro de hidrógeno y CO_x se separa de una fracción 12 líquida que comprende hidrocarburos de aceite mineral desulfurizado e hidrocarburos obtenidos como producto derivados del aceite o la grasa biológicos.

20 La fracción 8 de vapor se alimenta opcionalmente a un separador 9 de sulfuro de hidrógeno que comprende una amina que absorbe H₂S y también algo de dióxido de carbono y agua. La amina se retira para regeneración 10 y separación de sulfuro de hidrógeno. El resto de la fracción de vapor, que comprende predominantemente hidrógeno, se recicla de nuevo al reactor a través de los conductos 11 y 5. La fracción 12 líquida del separador de vaporización instantánea se alimenta a una columna 13 de fraccionación, en la que una fracción 14 que comprende componentes de gasolina, hidrocarburos ligeros y gases se retira desde la parte superior, una fracción 16 pesada que comprende componentes de gasóleo se retira desde la base y, opcionalmente, una fracción 15 de queroseno típicamente adecuada para la utilización como combustible de aviación se retira desde una región intermedia de la columna.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir hidrocarburos a partir de un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo, procedimiento que comprende las etapas de:
- 5 (a) alimentar a un reactor hidrógeno y una composición de reacción que comprende un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo y compuestos de azufre;
- (b) mantener condiciones dentro del reactor tales que el hidrógeno reaccione con el ácido carboxílico y/o el derivado del mismo para producir uno o más óxidos de carbono y uno o más hidrocarburos obtenidos como producto derivados del ácido carboxílico y/o el derivado del mismo, y los compuestos de azufre reaccionen en el reactor para formar sulfuro de hidrógeno, en donde la reacción está catalizada y se realiza a una temperatura en el intervalo de 10 200 a 430°C y una presión en el intervalo de 2 a 20 MPa (20 a 200 bar (a));
- (c) retirar del reactor una corriente obtenida como producto que comprende hidrógeno sin reaccionar, el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto, el sulfuro de hidrógeno y el uno o más óxidos de carbono;
- (d) alimentar la corriente obtenida como producto a un separador de vaporización instantánea;
- 15 (e) retirar del separador de vaporización instantánea una fracción de vapor y una fracción líquida, en el que la fracción de vapor comprende hidrógeno, el sulfuro de hidrógeno y el uno o más óxidos de carbono, y la fracción líquida comprende el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto;
- (f) separar por arrastre el sulfuro de hidrógeno de la fracción de vapor utilizando una amina líquida; y
- (g) reciclar al reactor al menos una porción de la fracción de vapor;
- 20 en donde el procedimiento comprende controlar una o más de la temperatura de reacción, la presión parcial de hidrógeno en el reactor, la presión total en el reactor y la relación molar de hidrógeno a ácido carboxílico y/o derivado del mismo en el reactor de modo que a concentración total del uno o más óxidos de carbono en la fracción de vapor procedente del separador de vaporización instantánea se mantenga a o por debajo de un valor de 1% en peso.
- 25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración total del uno o más óxidos de carbono es 500 ppm o menos.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la fuente de ácido carboxílico y/o derivado del mismo es un aceite o una grasa biológicos.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto se utilizan como o se combinan con gasóleo, gasolina o combustible de aviación.
- 30 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el número de átomos de carbono en el uno o más hidrocarburos obtenidos como producto está en el intervalo de 10 a 22.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición de reacción comprende adicionalmente hidrocarburos utilizados como material de alimentación derivados del refinado de crudo de petróleo.
- 35 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que los hidrocarburos utilizados como material de alimentación son un combustible diésel desulfurizado o no desulfurizado.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la fracción líquida procedente del separador de vaporización instantánea se separa en dos o más fracciones.
- 40 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los compuestos de azufre son un constituyente de los hidrocarburos utilizados como material de alimentación que también está presente en la composición de reacción.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción está catalizada por un catalizador que comprende uno o más de Pd, Pt, Ni, Ru, Cu, Co, Cr, Mo y W.

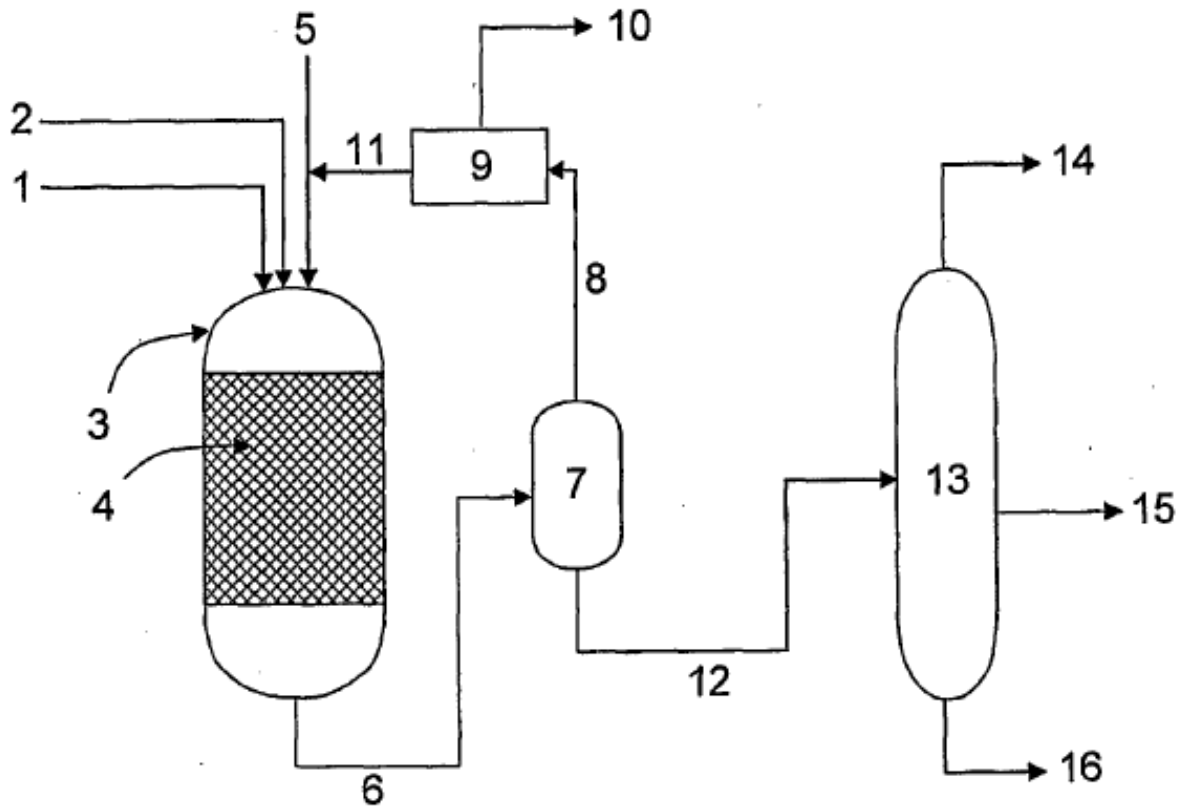


FIGURA 1