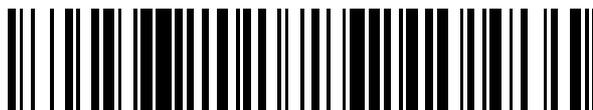


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 063**

51 Int. Cl.:

C10G 1/00 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2008 E 08159379 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2141217**

54 Título: **Proceso para la fabricación de combustible de aviación o mezcla de combustibles para combustibles de aviación de origen biológico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2015

73 Titular/es:

**NESTE OIL OYJ (100.0%)
KEILARANTA 8
02150 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:

**MARKKANEN, VARPU;
LINDQVIST, PETRI;
HARLIN, ELINA;
AALTO, PEKKA;
MYLLYOJA, JUKKA y
ALOPAEUS, VILLE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 540 063 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de combustible de aviación o mezcla de combustibles para combustibles de aviación de origen biológico

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la elaboración de componentes de hidrocarburo apropiados como combustible de aviación o combustible para reactores y como mezcla de combustibles para combustibles de aviación. La presente invención también se refiere a un proceso para la elaboración de hidrocarburos a partir de materiales de partida renovables de origen biológico. Particularmente la invención proporciona un proceso alternativo para la elaboración de combustibles de aviación de alta calidad o mezcla de combustibles o componentes para combustibles de aviación, basados en materiales de partida biológicos.

10

15 Antecedentes de la invención

Los combustibles de aviación o combustibles para reactores se elaboran tradicionalmente a partir de aceite mineral crudo, el cual generalmente se separa por medio de destilación en una fracción de queroseno de destilación directa que ebulle en el intervalo del combustible de aviación, y si se requiere, seguido por procesos de conversión opcionales como craqueo etc. bien conocidos en la técnica. El queroseno derivado de aceite mineral que cumple con los requisitos de combustible de aviación también puede ser producido por ejemplo mediante el hidroprocesamiento o lavado cáustico de queroseno de destilación directa.

20

El proceso de Fischer-Tropsch, en donde el monóxido de carbono y el hidrógeno se hacen reaccionar sobre un catalizador que contiene hierro, cobalto, níquel o rutenio para producir una mezcla de hidrocarburos de cadena lineal o ramificada y cantidades más pequeñas de oxigenadores, se utiliza cada vez más para la fabricación de combustibles de aviación. El gas de síntesis utilizado como el material de partida puede obtenerse del carbón, gas natural, biomasa o corrientes de aceite pesado. Las mezclas resultantes, que contienen predominantemente parafinas lineales son fraccionadas, y la fracción que ebulle en el intervalo del combustible de aviación se separa y se utiliza como un componente en combustibles de turbina de aviación, de acuerdo con lo descrito en el documento WO 2007/110448.

25

30

La Patente US 2006/0111599 describe un proceso en donde la materia prima de Fischer-Tropsch de baja temperatura (LTFT) modificada es fraccionada y opcionalmente mezclada para obtener combustible de turbina de aviación con poco azufre. Se obtiene un producto que tiene un punto de ebullición final de aproximadamente 270 °C, que contiene generalmente una mezcla de isoparafinas y n-parafinas.

35

El documento WO 2007/027955 presenta un método para preparar un producto de hidrocarburo apropiado como combustible para reactores. En el proceso, una materia prima que comprende ácidos grasos C10-C20, que se originan a partir de cualquier fuente de triglicéridos, se somete a descarboxilación térmica, seguido de combinación del producto obtenido con material que contiene olefina, la realización de la metátesis de olefina y después la realización de la deshidrogenación si el producto de metátesis es saturado, seguido con hidrogenación opcional.

40

El documento WO 2007/027669 enseña un proceso para preparar un producto de hidrocarburo apropiado como combustible para reactores. En dicho proceso una materia prima que comprende ácidos grasos C10-C20, procedente de cualquier fuente de triglicéridos se somete a la electrólisis de Kolbe, produciendo un producto, que es combinado con material que contiene olefina, se lleva a cabo la metátesis de olefina y después se realiza la deshidrogenación si el producto de metátesis es saturado, seguido con la isomerización opcional.

45

El documento US2008/0052983 divulga un método para la producción de combustible para reactores, comprendiendo dicho proceso las etapas de proporcionar una materia prima de ácidos grasos de cadena media, desoxigenar los ácidos grasos en presencia de un catalizador de desoxigenación para producir alcanos normales e isomerizar los alcanos normales en una etapa de isomerización en presencia de un catalizador de isomerización

50

Frecuentemente los combustibles de turbina de aviación comprenden mezclas de fracciones y componentes obtenidos utilizando diferentes procesos.

55

En la patente FI 100248 se describe un proceso de dos etapas para producir destilado medio, en donde los ácidos grasos y los triglicéridos de ácidos grasos, contenidos en aceites de plantas son hidrogenados a n-parafinas, las cuales son isomerizadas posteriormente a isoparafinas. Un producto de hidrocarburo es obtenido con propiedades de temperatura fría no apropiadas para combustibles de aviación.

60

Las características típicas de los combustibles de aviación se presentan a continuación. El combustible de aviación es un producto que ebulle en más del 90 % en volumen desde 130 hasta 300 °C (ASTM D86), que tiene una densidad desde 775 hasta 840 kg/m³, preferiblemente desde 780 hasta 830 kg/m³ a una temperatura de 15 °C (ASTM D4052), un punto de ebullición inicial en el intervalo de 130 hasta 160 °C y un punto de ebullición final en el

65

intervalo de 220 hasta 300 °C (ASTM D86), una viscosidad cinemática a una temperatura de -20 °C en el intervalo de 1,2 hasta 8,0 mm²/s (ASTM D445), un punto de congelación por debajo de -40 °C, preferiblemente por debajo de -47 °C (ASTM D2386) y un punto de inflamación de por lo menos 38 °C (IP 170).

5 Los requisitos mínimos para la calidad y las propiedades de los combustibles de turbina de aviación se definen en varios estándares. Los requisitos de Jet A-1 en el estándar DEF STAN 91-91 (*British Ministry of Defence Standard DEF STAN 91-91/Issue 6 of 8 April 2008 for Turbine Fuel, Aviation Kerosine Type, Jet A-1, NATO code F-35, Joint Service Designation AVTUR*, o versiones actuales en el momento del ensayo) o en la "Lista de verificación" (Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems, AFQRJOS), se basan en los requisitos más rigurosos de
10 ASTM D1655, DEF STAN 91-91 y IATA, Material Guía para las Especificaciones de Combustibles de Turbina de Aviación, algunos requisitos de gestión de aeropuertos. Los combustibles de aviación "semisintéticos" fueron aprobados en 1999 según DEF STAN 91-91 y un combustible para reactores completamente sintético fue aprobado en 2008. El combustible de aviación cumple los requisitos de los requisitos de AFQRJOS que son referidos como combustibles "Jet A-1 para la lista de verificación" o "Lista de verificación Jet A-1".

15 Pueden aparecer algunos problemas relacionados con el uso de los combustibles de turbina de aviación isoparafínicos con respecto a la lubricidad, estabilidad térmica, estabilidad de oxidación, estabilidad de almacenamiento, características de separación de agua, propiedades anticongelantes y conductividad eléctrica. Por lo tanto frecuentemente son necesarios aditivos apropiados para solucionar dichos problemas. El uso de cómo
20 máximo cinco diferentes aditivos calificados se permite simultáneamente en un combustible de aviación y generalmente desde 1 hasta 3 diferentes aditivos seleccionados de los aditivos aprobados enumerados en DEF STAN 91-91/6 son utilizados en combustibles de aviación.

25 El aditivo disipador estático (SDA) es siempre requerido para ajustar y mantener la conductividad eléctrica por encima de 50 pS/m durante las condiciones de operación. Es particularmente importante durante las condiciones de reabastecimiento de combustible cuando se utiliza un equipo de reabastecimiento de combustible rápido moderno. El equipo puede provocar la formación de electricidad estática, lo que puede dar lugar a chispas e incluso incendios importantes en el reabastecimiento si la conductividad eléctrica del combustible no es suficiente.

30 Los antioxidantes se utilizan generalmente para mejorar la estabilidad de los combustibles y disminuyen o evitan la formación de precipitados durante el almacenamiento del combustible.

35 Los aditivos que mejoran la lubricidad (LIA) se utilizan para mejorar la lubricidad y simultáneamente actúan como inhibidores de la corrosión en combustibles de aviación, particularmente en uso militar y cuando el producto contiene más de 95% del producto hidroprocesado.

Los desactivadores de metal (MDA) evitan que los metales reaccionen con los combustibles, lo que disminuye significativamente la estabilidad térmica.

40 Los inhibidores de formación de hielo del sistema de combustible (FSII) se utilizan predominantemente en la práctica militar.

45 La disponibilidad de los combustibles de aviación fósiles disminuirá en el futuro y, por lo tanto, existe una necesidad evidente de proporcionar fuentes y procesos alternativos para producir combustibles de turbina de aviación. También, cabe esperar que el tráfico aéreo se incremente en el futuro, dando lugar a un incremento en la demanda de combustibles de aviación. Los requisitos para reducir los problemas y el daño causados al medio ambiente y a la salud cada vez son más estrictos y un objetivo general es proporcionar combustibles de aviación, que sean menos dañinos para el medio ambiente. Un objetivo también es reducir las emisiones a un nivel substancialmente inferior y particularmente disminuir significativamente las emisiones de dióxido de carbono. También se puede observar que
50 hay un interés cada vez mayor en desarrollar nuevos combustibles basados en materiales renovables en lugar de utilizar productos derivados del petróleo etc. y otros materiales fósiles.

55 Teniendo en cuenta en lo anterior, se puede observar que existe una necesidad evidente de un proceso nuevo y mejorado para la elaboración de componentes de hidrocarburo apropiados como combustibles de aviación de alta calidad o como mezcla de combustibles para dichos combustibles, proceso que permite evitar o por lo menos disminuir significativamente los problemas relacionados con los presentes combustibles de aviación y su elaboración. Además, hay una necesidad de utilizar en el proceso de elaboración materiales de partida basados en fuentes renovables.

60 **Objetivo de la invención**

Un objetivo de la invención es un proceso para la elaboración de los componentes de hidrocarburo apropiados como combustibles de aviación o mezcla de combustibles para combustibles de aviación.

65 Un objetivo adicional de la invención es un proceso para la elaboración de combustibles de aviación o mezcla de combustibles para combustibles de aviación a partir de materiales de partida biológicos, y renovables.

Otro objetivo más de la invención es un proceso para la elaboración de componentes o mezcla de combustibles para combustibles de aviación que cumplen con los requisitos del Jet A-1, a partir de materiales de partida biológicos y renovables.

5 Los rasgos característicos de la invención se proporcionan en las reivindicaciones.

Definiciones

10 En la presente memoria, combustible de aviación se entiende que significa combustible de turbina de aviación o combustible para reactor, apropiado para propósitos de aviación.

Biocombustible para reactor significa combustible de aviación derivado de materiales de partida biológicos.

15 En la presente memoria, hidroprocesamiento se entiende como procesamiento catalítico de material orgánico, por todos los medios, de hidrógeno molecular.

20 En la presente memoria, hidrotratamiento se entiende como un proceso catalítico, que extrae oxígeno de compuestos de oxígeno orgánico como agua (hidrodesoxigenación, HDO), azufre de compuestos de azufre orgánico como sulfuro de dihidrógeno (H₂S) (hidrodesulfurización, HDS), nitrógeno de compuestos de nitrógeno orgánico como amoníaco (NH₃), (hidrodesnitrogenación, HDN) y halógenos, tales como cloruro de compuestos de cloruro orgánico como ácido clorhídrico (HCl) (hidrodechloración, HDCl), generalmente bajo la influencia de un catalizador.

25 En la presente memoria, desoxidación se entiende que significa la extracción de oxígeno de las moléculas orgánicas, tales como derivados de ácido graso, alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres por cualquier medio descrito previamente.

30 En la presente memoria, hidrodesoxigenación (HDO) de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa la extracción del oxígeno del carboxilo como agua por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

35 En la presente memoria, descarboxilación y/o descarbonilación de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa extracción del oxígeno del carboxilo como CO₂ (descarboxilación) o como CO (descarbonilación) con o sin la influencia de hidrógeno molecular.

40 En la presente memoria, hidrocrqueo se entiende como descomposición catalítica de materiales de hidrocarburo orgánicos utilizando hidrógeno molecular a altas presiones.

45 En la presente memoria, hidrogenación significa saturación de enlaces dobles carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

50 En la presente memoria, las n-parafinas significan alcanos normales o alcanos lineales que no contienen ninguna cadena lateral.

55 En la presente memoria, isoparafinas significan alcanos que tienen una o más cadenas laterales de alquilo C₁-C₉, generalmente cadenas laterales de alquilo C₁-C₂, generalmente mono, di-, tri o tetrametilalcanos.

La alimentación (alimentación total) al primer paso del proceso debe ser entendido que comprende alimentación fresca y opcionalmente por lo menos un agente de dilución.

60 El intervalo de ebullición típico del gas es desde -162 hasta 40 °C, lo que comprende generalmente hidrocarburos C₁-C₅.

65 El intervalo de ebullición típico de la gasolina es desde 40 hasta 210 °C, lo que comprende generalmente hidrocarburos C₅-C₁₀.

El combustible de aviación generalmente comprende hidrocarburos C₈-C₁₆ y generalmente el punto de ebullición inicial está en el intervalo de 130 hasta 160 °C y el punto de ebullición final en el intervalo de 220 hasta 300 °C.

El intervalo de ebullición típico del combustible diésel es desde 160 hasta 360 °C, lo que comprende generalmente hidrocarburos C₁₀-C₂₈.

Las temperaturas de ebullición se refieren a temperaturas a presiones atmosféricas normales a menos que se indiquen de otra manera.

65

Sumario de la Invención

La presente invención se refiere a un proceso para la elaboración de hidrocarburos y componentes de hidrocarburo, útiles como combustibles de aviación de alta calidad y como mezcla de combustibles o componentes para combustibles de aviación de alta calidad. También se obtienen componentes de hidrocarburo útiles como combustibles diésel, así como como componentes apropiados como gas y gasolina.

El proceso se ilustra en los esquemas presentados en las figuras anexas.

El proceso comprende las etapas en donde una alimentación derivada de fuentes renovables es hidrodeshidrogenada e isomerizada, seguido por la separación de las fracciones que ebulen en el intervalo del gas, en el intervalo de la gasolina, en el intervalo del combustible de aviación y separando la fracción que ebulle en el intervalo del combustible diésel, y después sometiendo la fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C (particularmente desde ≥ 290 °C hasta 650 °C) a presión atmosférica (corriente de reciclaje pesada de la isomerización) a la segunda isomerización. El producto es separado en componentes por destilación.

Se obtienen componentes de hidrocarburo que comprenden isoparafinas, siendo el componente que ebulle en el intervalo del combustible de aviación particularmente apropiado como combustible de aviación isoparafínico o como mezcla de combustibles para combustibles de aviación. Se pueden obtener combustibles de aviación y mezcla de combustibles para los combustibles de aviación con propiedades frías excelentes y particularmente con punto de congelación notablemente bajo, incluso cumpliendo los requisitos para el grado Jet A-1.

El proceso de acuerdo con la invención comprende una etapa de hidrodeshidrogenación seguida por una etapa de isomerización, separando después las fracciones más ligeras del producto isomerizado y reisomerizando la fracción que ebulle a una temperatura a o por encima de 290 °C (corriente de reciclaje pesada).

Particularmente el proceso comprende las etapas, en las que la primera etapa (hidrodeshidrogenación), una alimentación de aceite de origen biológico y gas hidrógeno se someten a condiciones suficientes para efectuar la hidrodeshidrogenación en la presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación para producir n-parafinas; en la segunda etapa (isomerización) las n-parafinas y el gas hidrógeno se someten a condiciones suficientes para efectuar la isomerización en la presencia de un catalizador de isomerización para producir isoparafinas; y separando las fracciones que ebulen en el intervalo del gas, en el intervalo de la gasolina, en el intervalo del combustible de aviación y separando la fracción que ebulle en el intervalo del combustible diésel, reisomerizando (2ª isomerización) la fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C (corriente de reciclaje pesada) en la presencia de un catalizador de isomerización; y después separando los componentes de hidrocarburo isoparafínicos obtenidos.

La reisomerización se puede realizar de tres maneras alternativas:

- 1) La corriente de reciclaje pesada se recicla y combina con la alimentación a la segunda etapa (isomerización) y se isomeriza o
- 2) La corriente de reciclaje pesada se recicla y pasa a una primera sección de la segunda etapa (isomerización) que comprende por lo menos dos secciones y se isomeriza, pasando las n-parafinas obtenidas de la primera etapa (hidrodeshidrogenación) a la segunda sección de la etapa de isomerización y se isomeriza; o
- 3) La corriente de reciclaje pesada se recicla y se pasa a la tercera etapa (isomerización) y se isomeriza.

Breve descripción de las Figuras

Las Figuras anexas 1-3 ilustran tres realizaciones de la invención en donde la corriente de reciclaje pesada (fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C a presión atmosférica) se recicla y se reisomeriza después de la segunda etapa (isomerización). Estas realizaciones son ejemplos de la invención, lo cual no significa que la invención se vea limitada.

En la Figura 1 en la primera etapa de reacción (hidrodeshidrogenación) la alimentación pretratada en la corriente 1 se mezcla con gas de reciclaje en la corriente 2, que es una mezcla del gas reciclado y forma el gas hidrógeno 8. La corriente combinada 3 se pasa al lecho de catalizador de la sección de reacción A que comprende un catalizador de hidrodeshidrogenación. La sección de reacción A puede comprender uno o varios lechos de catalizadores. El efluente hidrodeshidrogenado 4 de la sección de reacción A entra en el separador B (por ejemplo un agotador) y la corriente de vapor 5 que contiene hidrógeno, gases ligeros, CO₂ y agua, se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje. La corriente de vapor 6 del separador B se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje, y la corriente líquida 7 se combina con la corriente de hidrógeno 8. En la segunda etapa de reacción (isomerización) la corriente combinada 9 entra en la sección de reacción C que comprende un catalizador de isomerización. La sección de reacción C puede comprender uno o varios lechos de catalizadores. El efluente líquido isomerizado 10 de la sección de reacción C se pasa al fraccionador D donde las fracciones que ebulen en el intervalo de gas 12, intervalo de gasolina 13, intervalo de combustible de aviación 14 y la fracción que ebulle en el intervalo de combustible diésel 15 se separa por destilación. La corriente de reciclaje

pesado, fracción 16, se recicla como corriente 17, que es combinada con la corriente 9. La corriente de vapor 11 que contiene hidrógeno, gases ligeros, CO₂ y agua, se pasa a la sección de purificación de gas F para purificación de gas y reciclaje. Opcionalmente la parte de la corriente 16 se toma como corriente 18 que se utilizará como componente de combustible diésel.

5 En la Figura 2 en la primera etapa de reacción (hidrodesoxigenación) la alimentación pretratada en la corriente 1 se mezcla con gas de reciclaje en la corriente 2, que es una mezcla de gas reciclado y forma el gas hidrógeno 8. La corriente combinada 3 se pasa al lecho de catalizador de la sección de reacción A que comprende un catalizador de hidrodesoxigenación. La sección de reacción A puede comprender uno o varios lechos de catalizadores. El efluente hidrodesoxigenado 4 de la sección de reacción A entra en el separador B (por ejemplo un agotador) y la corriente de vapor 5 que contiene hidrógeno, gases ligeros, CO₂ y agua, se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje. La corriente de vapor 6 del separador B se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje, y la corriente líquida 7 se combina con la corriente de hidrógeno 8. En la segunda etapa de reacción (isomerización) la corriente combinada 9 entra en el lecho de catalizador de la segunda subsección C₂ de la sección de reacción C que comprende por lo menos dos subsecciones C₁ y C₂, que comprende un catalizador de isomerización. La sección de reacción C puede comprender uno o varios lechos de catalizadores en cada subsección C₁ y C₂. El efluente líquido isomerizado 10 de la sección de reacción C se pasa al fraccionador D en donde las fracciones que ebulen en el intervalo del gas 12, intervalo de la gasolina 13, intervalo del combustible de aviación 14 y la fracción que ebulle en el intervalo del combustible diésel 15 se separan por destilación. La corriente de reciclaje pesada, fracción 16, es reciclada como corriente 17, la cual es combinada con la corriente de hidrógeno 8 y la corriente combinada 19 se pasa al lecho de catalizador de la primera subsección C₁ de la sección de reacción C. La corriente de vapor que contiene hidrógeno 11, gases ligeros, CO₂ y agua, se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje. Opcionalmente la parte de la corriente 16 se toma como corriente 18 que se utilizará como componente de combustible diésel.

25 En la Figura 3 en la primera etapa de reacción (hidrodesoxigenación) la alimentación pretratada en la corriente 1 se mezcla con gas reciclado en la corriente 2, que es una mezcla de gas reciclado y forma el gas hidrógeno 8. La corriente combinada 3 se pasa al lecho de catalizador de la sección de reacción A que comprende un catalizador de hidrodesoxigenación. La sección de reacción A puede comprender uno o varios lechos de catalizador. El efluente hidrodesoxigenado 4 de la sección de reacción A entra en el separador B (por ejemplo agotador) y la corriente de vapor 5 que contiene hidrógeno, gases ligeros, CO₂ y agua, se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje. La corriente de vapor 6 del separador B se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje y la corriente líquida 7 se combina con la corriente de hidrógeno 8. En la segunda etapa de reacción (isomerización) la corriente combinada 9 entra en la sección de reacción C que comprende un catalizador de isomerización. La sección de reacción C puede comprender uno o varios lechos de catalizadores. El efluente líquido isomerizado 10 de la sección de reacción C se pasa al fraccionador D en donde las fracciones que ebulen en el intervalo del gas 12, intervalo de la gasolina 13, intervalo del combustible de aviación 14 y la fracción que ebulle en el intervalo de combustible diésel 15 se separa por destilación. La corriente de reciclaje pesada, fracción 16, se recicla como corriente 17, que es combinada con la corriente de gas hidrógeno 8. En la tercera etapa de reacción (isomerización), la corriente combinada 19 se pasa a la sección de reacción E que comprende un catalizador de isomerización. La sección de reacción E puede comprender uno o varios lechos de catalizadores. El efluente líquido isomerizado 20 se combina con la corriente 10 y se pasa al fraccionador D y la corriente de vapor 21 se pasa a la sección de purificación de gas F para la purificación de gas y reciclaje. Opcionalmente la parte de la corriente 16 se toma como corriente 18 que se utilizará como componente de combustible diésel.

Cada sección de reacción puede comprender uno o varios lechos de catalizador.

50 Opcionalmente la parte del efluente líquido 10 de la sección de reacción C se puede reciclar y combinar con la corriente 9 (no se muestra en las figuras).

Descripción detallada de la invención

55 Se observó sorprendentemente que los hidrocarburos y particularmente los componentes de hidrocarburo isoparafínicos, apropiados como combustible de aviación de alta calidad o componentes o mezcla de combustibles para combustibles de aviación de alta calidad se pueden obtener con el proceso de acuerdo con la invención, que comprende las etapas, en las que en la primera etapa una alimentación de aceite de origen biológico y gas hidrógeno se someten a condiciones suficientes para efectuar la hidrodesoxigenación en la presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación para producir n-parafinas;

60 en la segunda etapa las n-parafinas y el gas hidrógeno se someten a condiciones suficientes para efectuar la isomerización en la presencia de un catalizador de isomerización para producir isoparafinas; y reciclar las fracciones que ebulen a una temperatura de o por encima de 290 °C (particularmente desde ≥ 290 °C hasta 650 °C) a presión atmosférica (corriente de reciclaje pesada), obtenidas de la segunda etapa, para la reisolomerización, en donde la isomerización se efectúa en la presencia de un catalizador de isomerización.

65 La corriente de reciclaje pesada comprende la fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C, el límite superior del intervalo de ebullición es 650 °C.

La reisomerización se puede realizar de tres maneras alternativas:

- 1) La corriente de reciclaje pesada (fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C) se recicla y combina con la alimentación a la segunda etapa (isomerización) y se reisomeriza; o
- 2) La corriente de reciclaje pesada (fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C) se recicla y pasa a una primera sección de la segunda etapa (isomerización) que comprende por lo menos dos secciones y se isomeriza, las n-parafinas obtenidas de la primera etapa (hidrodesoxigenación) son pasadas a la segunda sección de la etapa de isomerización y se isomerizan; o
- 3) La corriente de reciclaje pesada (fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C) se recicla y se isomeriza en una tercera etapa (isomerización).

Una realización preferible de la invención se describe como sigue. El proceso de acuerdo con la invención comprende por lo menos dos etapas, cada etapa tiene por lo menos una zona de reacción y el proceso comprende los pasos de:

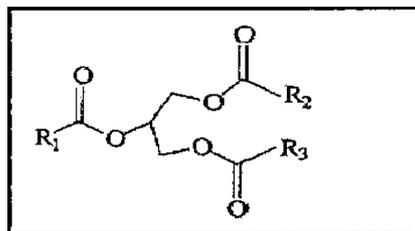
- a) combinar una alimentación de aceite de origen biológico con una corriente de gas que contiene hidrógeno para formar una materia prima;
- b) pasar la materia prima a una zona de reacción de la primera etapa, que es mantenida en condiciones suficientes para efectuar la hidrodesoxigenación y ponerla en contacto con un catalizador de hidrodesoxigenación;
- c) pasar el efluente del paso (b) a un separador en donde se separa en una fracción superior y una fracción inferior;
- d) mezclar la fracción inferior del paso (c) con una corriente de gas que contiene hidrógeno;
- e) pasar la corriente combinada del paso (d) a una sección de reacción de la segunda etapa, que se mantiene en condiciones suficientes para efectuar la isomerización y ponerla en contacto con un catalizador de isomerización;
- f) pasar el efluente del paso (e) al fraccionamiento, produciendo así corrientes de producto isomerizado, eliminando la corriente que ebulle en el intervalo del gas, la corriente que ebulle en el intervalo de la gasolina, la corriente que ebulle en el intervalo del combustible de aviación y la corriente que ebulle en el intervalo del combustible diésel;
- g) reciclar la fracción que ebulle a una temperatura de o por encima de 290 °C (corriente de reciclaje pesada) del paso (f) para reisomerización.

La resisomerización se puede realizar de las formas alternativas descritas arriba.

35 Materia prima

El bioaceite y/o biograsa utilizados como alimentación de aceite fresco en el proceso de la presente invención procede de fuentes biológicas y renovables, tales como plantas y/o animales y/o pescados y/o insectos, y de los procesos que utilizan microbios, tales como algas, bacterias, levaduras y mohos, y también son apropiados los compuestos derivados de dichas grasas y aceites y mezclas de los mismos. La especie que produce los bioaceites o biograsas puede ser natural u obtenida por ingeniería genética. Los bioaceites y biograsas pueden ser aceites y grasas vírgenes o aceites y grasas reciclados.

La unidad estructural básica de un aceite/grasa vegetal o animal típicos es un triglicérido, que es un triéster de glicerol con tres moléculas del ácido graso, que tiene la estructura presentada en la siguiente fórmula 1:



Fórmula 1. Estructura de triglicérido

En la fórmula 1 R₁, R₂ y R₃ son cadenas de alquilo. Los ácidos grasos que existen en los triglicéridos naturales son casi exclusivamente ácidos grasos de igual número de carbonos. Por lo tanto R₁, R₂ y R₃ generalmente son grupos alquilo C₅-C₂₃, principalmente grupos alquilo C₁₁-C₁₉ y lo más generalmente grupos alquilo C₁₅ o C₁₇. R₁, R₂ y R₃ pueden contener enlaces dobles carbono-carbono. Estas cadenas alquilo pueden ser saturadas, insaturadas o poliinsaturadas.

Los bioaceites apropiados que contienen ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso y/o derivados de ácido graso son a base de madera y otras grasas y aceites a base de plantas y a base de vegetales tales como aceite de semilla de

colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de pino, aceite de semilla de Jatropha, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cañamón, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, así como grasas contenidas en plantas cultivadas por medio de manipulación genética, grasas de origen animal tales como manteca de cerdo, sebo, aceite de pescado, y las grasas contenidas en la leche, así como grasas recicladas de la industria alimenticia y mezclas de los anteriores, así como grasas y aceites que se originan de los procesos que utilizan microbios, tales como algas, bacterias, levaduras y mohos.

El bioaceite y biograsa apropiados como alimentación fresca pueden comprender ácidos grasos C_{12} - C_{24} , derivados de los mismos tales como anhídridos o ésteres de ácidos grasos así como triglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los ácidos grasos o los derivados de ácido graso, tales como ésteres pueden ser producidos mediante hidrólisis de bioaceites o por sus reacciones de fraccionamiento o transesterificación de triglicéridos o procesos microbiológicos que utilizan microbios.

Para evitar la desactivación del catalizador y reacciones secundarias indeseadas, es ventajoso que la alimentación cumpla con los siguientes requisitos: La cantidad de metales alcalinos y alcalinotérreos, calculada como metales alcalinos y metales alcalinotérreos elementales, en la alimentación es inferior a 10, preferiblemente inferior a 5 mg/kg. La cantidad de otros metales, calculada como metales elementales, en la alimentación es inferior a 10, preferiblemente inferior a 5 mg/kg. La cantidad de fósforo, calculada como fósforo elemental es inferior a 30, preferiblemente inferior a 15 mg/kg.

En muchos casos la alimentación de aceite, tal como aceite vegetal crudo o grasa animal, no es apropiada como tal en el proceso debido al alto contenido de impurezas y, por lo tanto, la alimentación preferiblemente es pretratada utilizando uno o más procedimientos de purificación convencionales antes de introducirla al paso de hidrodeshidrogenación del proceso. A continuación se proporcionan ejemplos de algunos procedimientos convencionales de purificación/pretratamiento.

El desengomado de aceites/grasas vegetales y aceites/grasas animales significa la extracción de los compuestos de fósforo, tales como fosfolípidos. Los aceites vegetales extraídos mediante disolvente frecuentemente contienen cantidades significativas de gomas, que son principalmente fosfátidos (fosfolípidos). También pueden estar presentes el hierro y otros metales en la forma de complejos de fosfátido/metal.

El desengomado se realiza generalmente lavando la alimentación a una temperatura y presión elevadas con un ácido, base y agua blanda y separando las gomas formadas, eliminándose también una cantidad importante de componentes de metal.

Una alimentación, que opcionalmente es desengomada o refinada de otra forma convencional, puede ser blanqueada con arcilla de blanqueamiento activada con ácido o natural. El blanqueamiento elimina varios rastros de impureza residuales de otros pasos de pretratamiento, tales como clorofila, carotenoides, fosfolípidos, metales, jabones y productos de oxidación. Generalmente el objetivo de blanquear es reducir los pigmentos de color y reducir la tendencia de oxidación del aceite.

Opcionalmente las estructuras de triglicérido de la alimentación pueden ser descompuestas prehidrogenando los enlaces dobles utilizando temperatura de reacción reducida con el catalizador apropiado, antes de la hidrodeshidrogenación para evitar la polimerización del doble enlace de los triglicéridos insaturados.

A continuación se describe más detalladamente la etapa de hidrodeshidrogenación y las etapas de isomerización.

Hidrodeshidrogenación

En la etapa de hidrodeshidrogenación, los ácidos grasos, triglicéridos y otros derivados de ácidos grasos comprendidos en la alimentación son desoxigenados, desnitrógenados y desulfurizados.

En la etapa de hidrodeshidrogenación las condiciones de reacción incluyen una presión entre 10 y 150 bar, preferiblemente entre 30 y 70 bar; una temperatura entre 200 y 400 °C, preferiblemente entre 250 y 350 °C y lo más preferiblemente entre 280 y 340 °C; y un índice de alimentación (LHSV) de 0,1 -10 h⁻¹ (v/v).

En la etapa de hidrodeshidrogenación, se pueden usar los catalizadores de hidrodeshidrogenación conocidos que contienen metales del grupo VIII y/o VIB del Sistema Periódico de Elementos. Preferiblemente, el catalizador de hidrogenación es Pd, Pt, Ni, NiMo soportado o un catalizador de CoMo, siendo el soporte alúmina y/o sílice, como se describió por ejemplo en el documento FI 100248. Generalmente, se utilizan los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.

La hidrodeshidrogenación de triglicéridos facilita la descomposición controlada de la molécula de triglicéridos, en contraposición al craqueo no controlado. Los enlaces dobles también se hidrogenan durante el hidrotatamiento controlado. Los hidrocarburos ligeros y los gases formados, principalmente propano, agua, CO₂, CO, H₂S y NH₃ se extraen del producto hidrodeshidrogenado.

Opcionalmente la alimentación puede comprender alimentación fresca y por lo menos un agente de dilución seleccionado de los hidrocarburos y del producto reciclado del proceso.

5 El compuesto de azufre orgánico o inorgánico puede ser alimentado opcionalmente junto con hidrógeno o con la alimentación para promover la desoxidación a través de las reacciones de descarbonización si se desea.

La etapa de hidrodesoxigenación es seguida por una etapa de isomerización.

10 En el proceso de acuerdo con la invención, la alimentación en el reactor de isomerización es una mezcla de n-parafinas y la composición de esta se puede predecir de la distribución de ácido graso de los bioaceites individuales de la alimentación. Durante el paso de hidrotreamiento del proceso, los aceites de triglicérido y otros derivados de ácidos grasos y ácidos grasos se convierten casi teóricamente en n-parafinas. Adicionalmente el propano se forma de la parte del glicerol de triglicéridos, agua y COx del oxígeno carboxílico, H₂S de los compuestos de azufre orgánico y NH₃ de los compuestos de nitrógeno orgánico. Es ventajoso para el proceso que estas impurezas de la fase gaseosa sean extraídas antes de que los hidrocarburos se pongan en contacto con el catalizador de la isomerización.

20 El producto de reacción de la etapa de hidrodesoxigenación se somete a separación y el efluente que contiene las n-parafinas se pasa a la segunda etapa, isomerización.

Isomerización

25 En la etapa de isomerización las condiciones de reacción incluyen una presión entre 10 y 150 bar, preferiblemente entre 30 y 100 bar; una temperatura entre 200 y 500 °C, preferiblemente entre 280 y 400 °C; y un índice de alimentación (LHSV) de 0,1-10 horas⁻¹ (v/v).

30 En la etapa de isomerización se pueden usar los catalizadores de isomerización conocidos en la técnica. Los catalizadores de isomerización apropiados contienen un tamiz molecular y/o un metal seleccionados del grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos y/o un soporte. Preferiblemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt, Pd o Ni y Al₂O₃ o SiO₂. Los catalizadores de isomerización típicos son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ y Pt/SAPO-11/SiO₂. La mayor parte de estos catalizadores requieren la presencia de hidrógeno para reducir la desactivación del catalizador.

35 Las realizaciones preferibles de la invención son las descritas en las Figuras 2 y 3.

40 En la realización descrita en la Figura 2, en donde la sección de reacción de isomerización C comprende por lo menos dos subsecciones C₁ y C₂, se pueden usar los mismos o diferentes catalizadores y en cada sección se pueden usar las mismas o diferentes temperaturas.

45 En la alternativa de la invención en donde se realiza la re-isomerización como una tercera etapa (isomerización) de acuerdo con la realización descrita en la Figura 3, en cada etapa de isomerización se pueden usar catalizadores iguales o diferentes y condiciones de reacción iguales o diferentes. Por ejemplo, en la primera etapa de isomerización el catalizador y/o las condiciones de reacción se pueden seleccionar de tal modo que no favorezcan el craqueo y las condiciones del catalizador y/o reacción en la segunda etapa de isomerización pueden ser seleccionadas para promover el craqueo, dando lugar a rendimientos incrementados de los componentes o producto con las propiedades frías deseadas.

50 El proceso produce los componentes de hidrocarburo apropiados como biocombustibles para reactores y como mezcla de combustibles para combustibles de aviación, y también se pueden obtener componentes apropiados como combustible diésel, gasolina y gas.

55 Se pueden obtener combustibles de aviación que cumplen los requisitos de Jet A-1, que contiene el componente elaborado utilizando el proceso de acuerdo con la invención, mezclado con combustibles de aviación convencionales.

60 Se observó sorprendentemente que se pueden obtener componentes de hidrocarburo isoparafínico particularmente apropiados como combustibles de aviación de alta calidad y componentes para combustibles de aviación con rendimientos muy buenos del material biológico y renovable y cualquier mezcla de los mismos. Los rendimientos de combustible de aviación son notablemente altos. Los componentes pesados formados durante la etapa de hidrodesoxigenación (corriente de reciclaje pesada) se utilizan en una manera eficiente y económica y se convierten a componentes más valiosos que tienen particularmente buenas propiedades también a bajas temperaturas, haciéndoles de este modo en particularmente apropiados para combustibles de aviación. La conversión de los componentes C₁₈ y C₂₀ en el proceso de acuerdo con la invención es significativamente más alta cuando se compara con un proceso en donde la isomerización se realiza una vez. Generalmente los componentes pesados se someten a isomerización y también hasta cierto grado a craqueo. El proceso que comprende hidrodesoxigenación,

isomerización y reisolomerización tiene como resultado una disminución significativa del punto de congelación del producto, que comprende isoparafinas de muchas ramificaciones. En el proceso de acuerdo con la invención, particularmente los componentes que ebullicen a temperaturas más altas y que disminuyen el punto de congelación y el punto de vertido, se procesan adicionalmente a los componentes que tienen propiedades más favorables.

5 El producto no contiene olefinas, ningún compuesto aromático ni naftenos, lo que disminuye significativamente la incrustación de los motores. El producto se basa en materiales renovables y no contiene ningún compuesto de azufre.

10 La invención se ilustra adicionalmente con el siguiente ejemplo, que sin embargo no está previsto que limite el alcance de la invención.

Ejemplos

15 Ejemplo 1.

En la primera etapa se realizó la hidrodesoxigenación de aceite de palma en un reactor de tubo de lecho fijo. La reacción fue realizada en la presencia del catalizador de NiMo a una presión de 47 bar, con WHSV de 0,5 1/h y a una temperatura de reacción de 330 °C. La proporción de hidrógeno con respecto al aceite fue aproximadamente 20 1000 litros normales de H₂ por litro de alimentación de aceite. El aceite del producto (n-parafinas) no contenía compuestos de oxígeno.

En la segunda etapa el aceite del producto obtenido anteriormente fue sometido a isomerización en un reactor de tubo de lecho fijo en la presencia de catalizador de Pt-SAPO a una presión de 37 bar, con WHSV de 1,3 1/h y a una temperatura de reacción de 313 °C. La proporción de hidrógeno con respecto al aceite fue aproximadamente 25 300 litros normales de H₂ por litro de alimentación de aceite.

El producto obtenido de la etapa de isomerización fue fraccionado y la corriente de reciclaje pesada (fracción que ebulle a y por encima de 290 °C) fueron alimentados a la tercera etapa (segunda isomerización) en donde la reisolomerización fue realizada en un reactor de tubo de lecho fijo en la presencia de catalizador de Pt-SAPO a una presión de 40 bar, con WHSV de 1,5 1/h y la proporción de hidrógeno con respecto a aceite fue de 300 litros normales de H₂ por litro de alimentación de aceite. La temperatura de reacción de 315 °C fue utilizada en el caso de que el producto fuera fraccionado a combustible diésel EN590, 322 °C para los combustibles de aviación, combustible para reactores 1 y 340 °C para combustible para reactores 2.

35 Las características del producto obtenido de la primera isomerización, de la alimentación a la segunda isomerización (corriente de reciclaje pesada) y de los productos finales, el combustible diésel y los combustibles de aviación, se presentan en la tabla siguiente 1.

40 Tabla 1. Características de los productos

Parámetro	Método	Unidad	Producto de la 1ª isom.	Alimentación a la 2ª isom.	Diésel EN590	Combustible para reactores 1	Combustible para reactores 2
Punto de turbidez	ASTM D5773	°C	-13	0,6	-38,9	-70,3	-69,5
Punto de inflamabilidad	EN ISO 2719-2002	°C	71		64,5	60,5	54,5
Punto de congelación		°C	-6		-33,5	-60,5	-56
Punto de humo		mm			> 50	NA	> 50
Destilación	ASTM D86						
TA		°C	199	290	163	165	156
5 % en vol		°C	245	295	193	182	179
10 % en vol		°C	257	295	199	183	179
30 % en vol		°C		296	246	194	196
50 % en vol		°C	279	297	276	207	214
70 % en vol		°C		299	288	224	237
90 % en vol		°C	292	303	293	264	273
95 % en vol		°C	296	305	296	279	285
TL		°C	306	325	309	287	291

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir combustibles de aviación o mezcla de combustibles para combustible de aviación, en donde dicho proceso comprende
- 5 una primera etapa de someter una alimentación de aceite, que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos de origen biológico y gas hidrógeno, a hidrodeshidrogenación a una presión entre 10 y 150 bar, una temperatura entre 200 y 400 °C, en presencia de un catalizador de hidrogenación que comprende un metal seleccionado de los Grupos VIII y/o VIB de Sistema Periódico de Elementos para producir n-parafinas; y una
- 10 segunda etapa de someter las n-parafinas obtenidas de la primera etapa y el gas hidrógeno a condiciones suficientes para efectuar la isomerización en presencia de un catalizador de isomerización para producir isoparafinas y
- 15 separar por destilación las fracciones obtenidas en la segunda etapa en una fracción que ebulle en el intervalo del gas, en una fracción que ebulle en el intervalo de la gasolina, en una fracción que ebulle en el intervalo del combustible de aviación, en una fracción que ebulle en el intervalo del diésel y en una corriente de reciclaje pesada que ebulle a una temperatura desde 290 °C hasta 650 °C a presión atmosférica y
- reciclar la fracción de la corriente de reciclaje pesada a una segunda isomerización, concretamente, una reisolomerización, donde la isomerización se efectúa en presencia de un catalizador de isomerización.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la segunda etapa comprende al menos dos secciones y las n-parafinas obtenidas de la primera etapa se pasan a la segunda sección de la segunda etapa y se isomerizan y la fracción que ebulle a una temperatura de 290 - 650 °C es reciclada y se pasa a la primera sección de la segunda etapa y se reisolomeriza.
- 20 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado por que** la hidrodeshidrogenación se realiza a una presión entre 30 y 70 bar y a una temperatura entre 250 y 350 °C.
- 25 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** en la segunda etapa la isomerización se realiza a una presión entre 10 y 150 bar, una temperatura entre 200 y 500 °C, en presencia de un catalizador de isomerización que comprende un tamiz molecular y/o un metal seleccionado del
- 30 Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado por que** los ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos son de origen biológico y de fuentes renovables seleccionadas de grasas y aceites vegetales, grasas contenidas en plantas cultivadas por medio de manipulación genética, grasas animales, grasas recicladas de la industria alimenticia y grasas y aceites procedentes de procesos que utilizan microbios.
- 35

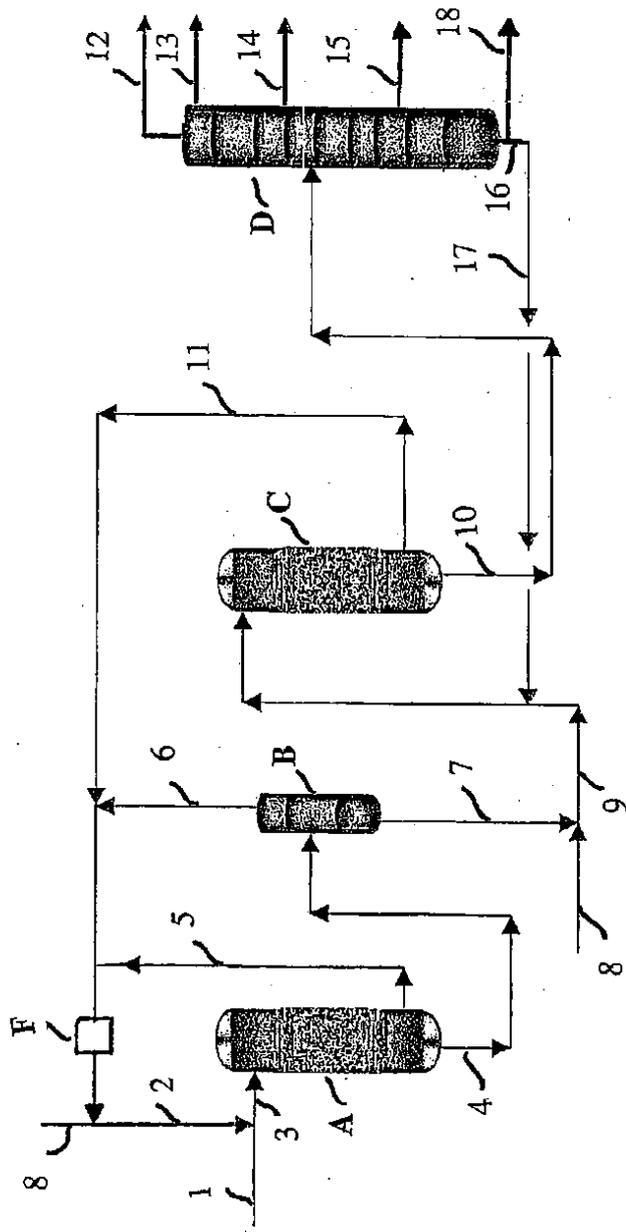


Fig. 1

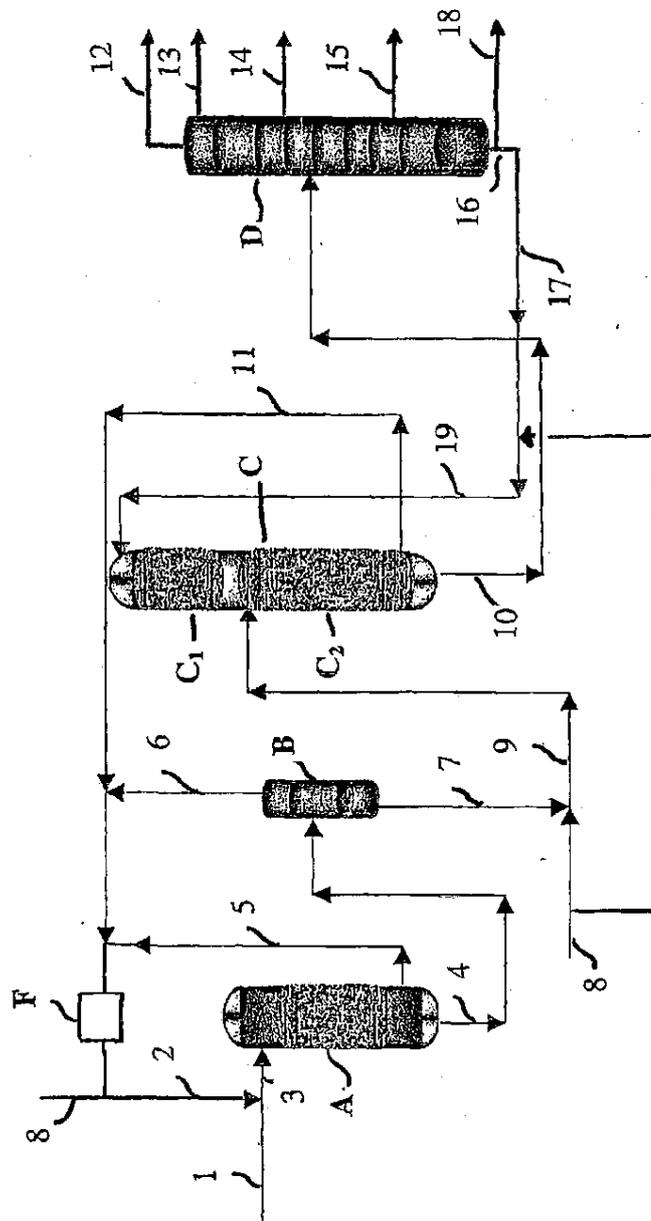


Fig. 2

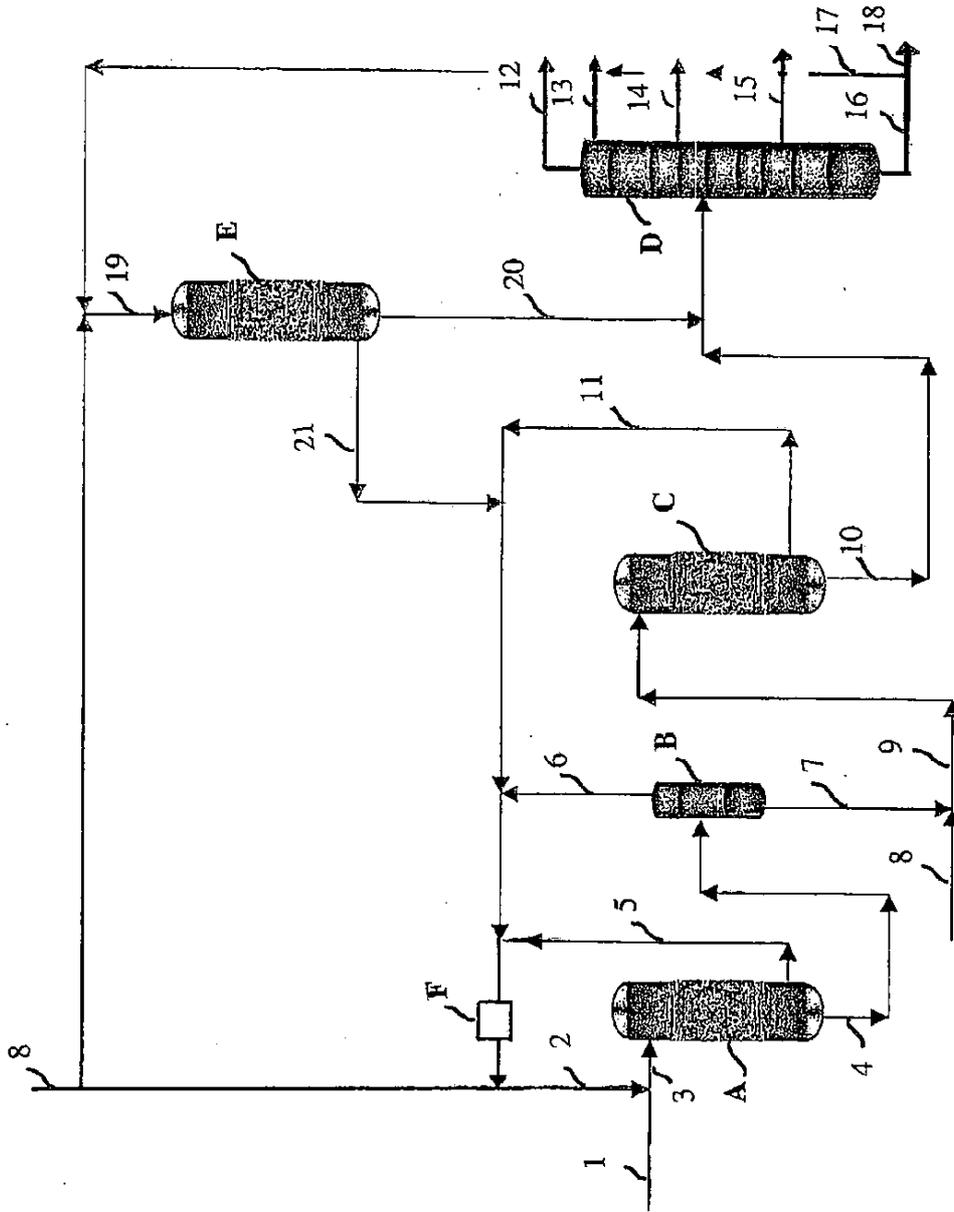


Fig. 3