

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 843**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 65/12</b>	(2006.01)	<b>B01J 21/16</b>	(2006.01)
<b>C07C 4/06</b>	(2006.01)	<b>B01J 23/883</b>	(2006.01)
<b>C07C 51/265</b>	(2006.01)	<b>B01J 29/40</b>	(2006.01)
<b>C08G 63/183</b>	(2006.01)	<b>C07C 1/207</b>	(2006.01)
<b>C08G 63/78</b>	(2006.01)	<b>C10G 45/08</b>	(2006.01)
<b>C07C 15/08</b>	(2006.01)	<b>C10G 45/12</b>	(2006.01)
<b>C07C 63/26</b>	(2006.01)	<b>C10G 3/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/20</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/889</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2011 E 11789319 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016 EP 2576734**

54 Título: **Tratamiento con hidrógeno de tall oil impuro para la producción de monómeros aromáticos**

30 Prioridad:

**28.07.2010 FI 20105829**  
**03.06.2010 FI 20105628**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.03.2016**

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)**  
**P. O. Box 309**  
**00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**HARLIN, ALI;**  
**RÄSÄNEN, JARI y**  
**PENTTINEN, TAPANI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 564 843 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

Tratamiento con hidrógeno de tall oil impuro para la producción de monómeros aromáticos

La invención se refiere a un método de fabricación de hidrocarburos aromáticos adecuados para la producción de ácido tereftálico a partir de materia prima con base de tall oil. La invención también se refiere a un método para la fabricación de ácido tereftálico con base biológica.

Según la presente práctica, el ácido tereftálico se fabrica a partir de p-xileno mediante oxidación, en particular. Otras formas de xileno (meta y orto) pueden convertirse para ser adecuados, por ejemplo, mediante la reacción de Henkel o su modificación. La reacción de Henkel es un procedimiento a escala industrial, en donde las sales alcalinas de ácidos aromáticos se reorganizan usando una reacción térmica en presencia de una sal metálica, tal como sal de cadmio (documento DE 936036).

El ácido tereftálico se usa principalmente como el precursor de poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT). El PET se usa, entre otros, para la fabricación de fibras para la industria textil, la fabricación de recipientes de plástico, tal como botellas de plástico, y para recubrimiento polimérico de papel o cartón en la industria de paquetería. En la fabricación de PET, generalmente, se usa un procedimiento catalizado, donde un ácido aromático y un diol alifático se hacen reaccionar juntos en el procedimiento catalizado, en donde el catalizador contiene, por ejemplo, titanio (entre otros, documento EP 2 003 159) o antimonio (entre otros, documento GB 2 398 073).

Las materias primas con base biológica que son adecuadas para la fabricación de PET, por ejemplo, pueden encontrarse en el mercado en un número creciente, aunque un problema central cuando se fabrica este PET con base biológica, sin embargo, es encontrar una materia prima con base de biomasa uniforme adecuada para el propósito; por ejemplo, para la fabricación de ácido tereftálico, que se usa en la fabricación de PET, mediante un procedimiento a escala industrial. La parte alifática de dichos poliésteres correspondientes, esto es, el diol mencionado anteriormente, está fácilmente disponible a partir de fuentes con base biológica, pero es más difícil encontrar la fuente de una parte aromática adecuada.

La materia prima convencional para la fabricación de monómeros aromáticos ha comprendido aceite en bruto. Las fracciones aromáticas obtenidas a partir de la destilación fraccionada de aceite en bruto se han procesado adicionalmente para obtener monómeros aromáticos, no sustituidos o sustituidos, tal como benceno, xileno y fenol. Además de las fracciones aromáticas, también se recuperan fracciones alifáticas a partir del material de partida y se usan como la materia prima de polímeros, entre otros.

Como un sustituto alternativo para materias primas fósiles, se han explorado fuentes de materias primas orgánicas renovables para la fabricación de polímeros. Una fuente ideal de materia prima para los monómeros aromáticos adecuada para la fabricación de ácido tereftálico comprendería madera que tiene abundantes reservas; los subproductos del procedimiento de fabricación de pulpa química, tal como tall oil, en particular.

La memoria US-2004/0 230 085 describe la hidroxigenación catalítica de ácidos grasos de tall oil como parte de la fabricación de un combustible diesel de origen biológico. La desoxigenación se lleva a cabo mediante hidrógeno gaseoso en un lecho catalítico, donde hay un catalizador metálico, tal como NiMo o CoMo, y el vehículo comprende alúmina y/o sílice. A partir de la mezcla gaseosa creada en la etapa de desoxigenación, se separan óxidos de carbono y varias impurezas, y el hidrógeno purificado se recircula al procedimiento. En la segunda etapa del procedimiento, se lleva a cabo la isomerización para la fase líquida, convirtiendo al producto en una forma adecuada para usar como combustible. Como la etapa de isomerización es sensible a impurezas aromáticas y de naftaleno, los ácidos de resina de tall oil, a partir de los que pueden formarse en la desoxigenación, se eliminan del material de partida de forma tan efectiva como sea posible. En el ejemplo 1 de la memoria, hubo 1,9% de ácidos de resina entre los ácidos grasos.

La memoria US-2008/0 154 073 describe un procedimiento similar para la fabricación de combustible diesel a partir de materias primas bio-renovables, tal como aceites vegetales. Como una materia prima potencial, se menciona tall oil, que comprende ácidos de resina además de ácidos grasos, pero según los resultados de ensayo, el tall oil produjo una considerable parte de fracciones hidrocarbonadas más pesadas que el diesel, a diferencia del aceite de soja que se usó también en los ensayos.

La memoria US-2007/0 135 669 describe también la fabricación de combustible diesel a partir de materias primas bio-renovables y observa la presencia indeseada de hidrocarburos insaturados y aromáticos en el producto final. La memoria describe la invención de un procedimiento, en donde los ácidos grasos destilados del tall oil se isomerizan primero y acto seguido, en la segunda etapa del procedimiento, se desoxigenan.

La memoria WO-2009/004181 A2 describe el hidrocrqueo catalítico de aceites vegetales y el posterior craqueo a vapor en monómeros adecuados para la polimerización. Los aceites vegetales mencionados en la memoria no contienen ácidos de resina de tall oil.

La memoria US 5 705 722 A describe el hidrocrqueo catalítico de una mezcla de ácidos grasos y de resina de tall oil y el uso del producto obtenido como aditivos del combustible diesel. La publicación, sin embargo, no describe la recuperación de compuestos aromáticos.

La memoria US 4.300.009 A describe la producción de xilenos a partir de materia prima con base de tall oil.

- 5 El problema a resolver por la invención es, por tanto, encontrar un procedimiento industrialmente adecuado, por el cual la materia prima que está basada en madera puede convertirse en compuestos mono-aromáticos adecuados para la fabricación de ácido tereftálico y, a partir de él, adicionalmente en ácido tereftálico. La fabricación de compuestos mono-aromáticos, de forma similar a la del ácido tereftálico, se basa por tanto en fuentes biológicas renovables de materia prima. Cuando se polimeriza con un glicol con base biológica, un PET con base puramente biológica puede producirse adicionalmente a partir de ácido tereftálico. La solución es el método de fabricación de compuestos mono-aromáticos según la reivindicación 1.

- 10 El material de partida oleoso puede basarse estrictamente en tall oil, que consiste en ácidos grasos de tall oil y de al menos 2%, preferiblemente al menos 25% de ácidos de resina de tall oil. La composición del tall oil en bruto se corresponde con estos valores, aunque también pueden separarse mezclas ventajosas de ácido procedentes del tall oil en bruto por destilación.

También es posible mezclar los componentes de tall oil en el material de partida con otros bioaceites adecuados, tales como aceites vegetales, por ejemplo, aceite de palma.

El tall oil en la invención se refiere a un producto oleico, que se obtiene no solo del pino (pinus) sino también de otros árboles de madera blanda y que consiste en ácidos grasos y de resina o sus ésteres.

- 20 La fracción de ácido de resina de tall oil consiste en ácidos del tipo ácido abiético (85-90% de tall oil típico) y ácidos del tipo ácido pimárico (10-15% de tall oil típico), en particular. Estos ácidos de resina incluyen ácido abiético, ácido deshidroabiético, ácido isopimárico, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido pimárico y ácido sandaracopimárico que, a través de desoxigenación y degradación, forman compuestos mono-aromáticos, entre los que hay una parte considerable de materiales de partida que son adecuados para la fabricación de ácido tereftálico.

- 25 Sorprendentemente, los inventores de la presente invención han observado que cuando se usa, en el método, un catalizador de desoxigenación adecuado, pueden formarse compuestos monoaromáticos, tal como benceno, tolueno y xileno con tall oil en bruto (CTO), tall oil destilado (DTO) que está ligeramente fraccionado, y ácidos grasos de tall oil (TOFA) en conexión con el tratamiento de hidrógeno. Los compuestos monoaromáticos, tal como p-xileno, m-xileno, o-xileno o p-cimeno, que son adecuados para la fabricación de ácido tereftálico, pueden separarse de la fase líquida de la producción de la reacción de la etapa catalítica por destilación fraccionada, por ejemplo.

- 30 La separación y procesado adicional de compuestos monoaromáticos es una técnica que pertenece a la petroquímica normal; por lo tanto, es fácil implementar el procedimiento según la invención, en la práctica.

En el método según la invención

- 35 - se alimentan gas hidrógeno y bioaceite que contiene 2-90% de ácidos grasos de tall oil y 2-98% de ácidos de resina de tall oil, en un lecho catalítico fijo (7);

- se desoxigena bioaceite de forma catalítica en el lecho (7) con hidrógeno;

- el flujo de salida del lecho (7) se enfría y se divide en una fase líquida que porta hidrocarburos (10) y una fase gaseosa; y

- 40 - uno o más hidrocarburos aromáticos (A) seleccionados de un grupo que comprende o-xileno, m-xileno, p-xileno y un cimeno, tal como p-cimeno, se recuperan de la fase líquida que porta hidrocarburos.

- 45 En la invención, puede usarse un catalizador que comprende un catalizador NiMo u, opcionalmente, una combinación de catalizadores que comprende el catalizador NiMo y un catalizador ZSM-5. Como una ventaja inesperada, los inventores observaron que cuando se usan estos catalizadores (NiMo, ZSM-5 y sus combinaciones), no se crearon policiclos o depósitos en el catalizador. Así, eran más ventajosos que la montmorillonita ácida, que se usa como un catalizador y que interrumpe el procedimiento.

La hidrodeseoxigenación catalítica funciona liberando oxígeno a partir de ácidos grasos y formando agua, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. No se da aún ruptura significativa de cadenas de carbono en moléculas más pequeñas, lo que es ventajoso para la recuperación de compuestos aromáticos. En la invención, la explotación del lecho fijo catalítico puede limitarse a la etapa de desoxigenación.

- 50 Una aplicación alternativa de la invención es que la desoxigenación se sigue por craqueo catalítico en el lecho fijo para reducir masa molar, por lo que los catalizadores de las etapas de desoxigenación y craqueo son diferentes de cada uno de los demás y se sitúan separados el uno del otro en el lecho. El craqueo crea hidrocarburos insaturados y libera hidrógeno, de manera que el gas que porta hidrógeno que sale de ellos se recircula preferiblemente a la

etapa de desoxigenación. En ese caso, es incluso posible que el procedimiento necesite una fuente externa de hidrógeno solo en la etapa de iniciación, y funciona simplemente a partir de entonces mediante el hidrógeno circulado.

5 Como el catalizador del craqueo en el lecho fijo, pueden usarse catalizadores ácidos, tal como un catalizador de zeolita ácido o catalizador de montmorillonita. Como el catalizador de la etapa de desoxigenación, a pesar del posible craqueo catalítico, un catalizador metálico, tal como NiMo o CoMo, pueden usarse. Los últimos se reducen con hidrógeno y se tratan con sulfuro de hidrógeno de una forma bien conocida. En el método según la invención, el catalizador NiMo es preferible, porque produce compuestos aromáticos a partir de la alimentación de CTO con un alto rendimiento, pero no es sensible a la coquización.

10 El catalizador de la etapa de craqueo es preferiblemente ácido, tal como el catalizador de zeolita ácido, preferiblemente el catalizador ZSM-5.

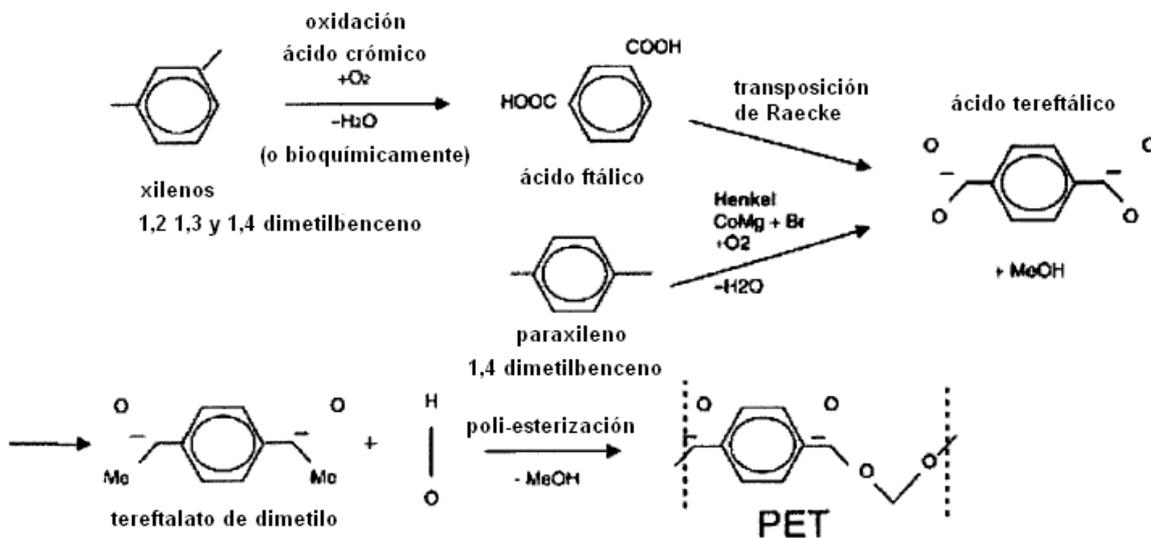
15 Por medio de catalizadores adecuados, la hidrodeshidrogenación y craqueo catalítico considerable pueden tener lugar en el lecho de forma simultánea. Dichos catalizadores incluyen zeolita Y que porta níquel (zeolita NiY) o montmorillonita que porta níquel (NiSMM), que necesitan una alta presión de hidrógeno en el reactor. NiSMM también rompe ácidos de resina y es, por tanto, particularmente ventajoso para la explotación efectiva de los componentes de tall oil.

20 Una temperatura de reacción adecuada a la hidrodeshidrogenación y posibles etapas de craqueo catalítico está dentro de 330-450°C. A menores temperaturas, hay un riesgo de polimerización, a mayores temperaturas, coquización; ya cuando se alimentan los ácidos grasos en el reactor. Para evitar la coquización, una temperatura preferible está dentro de 330-400°C. Una presión adecuada a las etapas de hidrodeshidrogenación y craqueo es 50-100 bars. El procesado se continúa preferiblemente durante 30-60 minutos, más preferiblemente 35-50 minutos.

Para fabricar ácido tereftálico con base biológica, se proporciona un método según la reivindicación 11.

25 Según una realización preferida, el método según la invención se lleva a cabo convirtiendo de forma catalítica la materia prima por separación de un isómero de xileno adecuado de la fase líquida de la producción de la reacción, por ejemplo, por destilación, y llevando a cabo las etapas posteriores a la separación, según la fórmula 1:

**Fórmula 1**



La oxidación puede realizarse con un oxidante químico o bioquímico adecuado, preferiblemente ácido crómico. Dependiendo del isómero de xileno seleccionado, se obtiene ácido ftálico o ácido tereftálico como un resultado de la oxidación.

30 El ácido ftálico obtenido se convierte en ácido tereftálico por la reacción de transposición de Raiecke (Henkel), que se realiza preferiblemente usando un catalizador salino, que en la presente invención comprende lo más preferiblemente sal de cobalto y magnesio.

35 Según la reacción de transposición de Henkel, una sal del ácido del material de partida se forma a partir del ácido del material de partida y el catalizador salino, que a partir de entonces se calienta a una temperatura de al menos 300°C, preferiblemente 330-500°C, más preferiblemente 350-450°C, lo más adecuadamente en una atmósfera de gas inerte. Como resultado, se obtiene la sal de ácido tereftálico.

En relación con la conversión de p-cimeno en ácido tereftálico, se hace una referencia a la publicación Senseman, C.E., Stubbs, J.J., Ind. Eng. Chem., 1931, 23 (10), pág. 1129.

5 Cuando así se desea, el ácido tereftálico obtenido puede esterificarse usando cualquier alcohol adecuado para el propósito, tal como metanol, y el tereftalato de dimetilo o correspondiente obtenido como resultado de la reacción de la que puede polimerizarse en un poliéster deseado de una manera bien conocida.

De forma correspondiente, a partir del ácido tereftálico con base biológica producido según la invención, pueden fabricarse poliésteres con base biológica, tal como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), polimerizándolo con un diol con base biológica.

10 Cualquiera de estos monómeros con base biológica puede usarse para aumentar la parte de monómero biológico del polímero, o solo los monómeros con base biológica fabricados según lo anterior pueden usarse para la polimerización.

En lo siguiente, la invención se describe en más detalle, primero, con referencia al dibujo anexo (fig. 1), que presenta de forma esquemática el equipo que está previsto para la aplicación de la invención.

15 Las etapas básicas de la hidrodeshidrogenación y procedimientos de craqueo de los ácidos grasos y de resina del bioaceite, tal como tall oil, según el dibujo, son las etapas de desoxigenación y craqueo catalíticos 2, 3 que tienen lugar en un reactor vertical 1, y el procesado adicional de los hidrocarburos líquidos obtenidos a partir de estas etapas en equipo separado 4 que corresponde a la tecnología conocida como tal en el campo de la petroquímica. La alimentación 5 de ácidos grasos de tall oil, que se separan por destilación y que pueden incluir, por ejemplo, 25% de ácidos de resina, se realiza en el extremo superior del reactor 1. Además, puede llevarse hidrógeno al extremo superior del reactor 1 desde un conducto 6. El reactor 1 se llena con lana de cuarzo que funciona como material del lecho 7, sus zonas superpuestas 2, 3, que están separadas la una de la otra, tienen un catalizador NiMo para desoxigenar los ácidos que se alimentan y catalizador de zeolita o montmorillonita para romper las cadenas de carbono. La dirección de flujo de las fases líquida y gaseosa en el reactor 1 es de la parte superior al fondo. Para ajustar las temperaturas de reacción, el reactor 1 se provee con un calentador eléctrico 8.

25 Los productos calientes de reacción que salen a través del extremo inferior del reactor 1 se conducen a un refrigerador 9, y el producto licuado se mueve a través de un conducto 10 a un tanque de separación 11, que separa la fase acuosa 12 de la fase oleosa 13. La fase oleosa 13, el componente principal de la cual consiste típicamente en hidrocarburos alifáticos saturados y que puede contener también cantidades variables de hidrocarburos cíclicos y aromáticos, hidrocarburos insaturados y alcoholes grasos, se mueve al procesado 4 adicional, donde los compuestos aromáticos A se recuperan y se procesan adicionalmente mediante los procedimientos según la técnica anterior y donde se obtienen olefinas de bajo peso molecular 14 por craqueo del vapor. Las olefinas pueden usarse como el material de partida para la fabricación de biopolímeros, tal como polietileno o polipropileno. Los compuestos monoaromáticos que se van a convertir en ácido tereftálico se separan de los compuestos aromáticos.

35 El gas, que no se condensa en el refrigerador 9 y que contiene hidrógeno, óxidos de carbono, posibles hidrocarburos de bajo peso molecular y otras impurezas, se mueve a un purificador 15, que separa el hidrógeno de los demás componentes gaseosos. El hidrógeno puro se recircula a través del conducto 16 al extremo superior del reactor 1 de manera que constituye el gas de desoxigenación, y los óxidos de carbono y otras impurezas 17 se eliminan del procedimiento.

40 Una implementación alternativa al procedimiento según la invención es que el catalizador de zeolita 3 en el reactor 1 se sustituye con un catalizador de montmorillonita. En otros aspectos, el equipo y el flujo del procedimiento son según el dibujo.

#### Ejemplo 1

45 Los ensayos de ejemplo 1-6, que comprenden hidrodeshidrogenación (HDO) y/o craqueo catalítico (CC), se realizaron en un principio de carga como un flujo a través del reactor sin circular la fase gaseosa. Los intervalos de fluctuación mencionados a partir de ahí se refieren a diferencias entre los ensayos en los parámetros. Las fases líquida y gaseosa obtenidas a partir del reactor se analizaron. En el procedimiento según la invención, el posterior craqueo a vapor de la fase líquida orgánica no se realizó, porque es tecnología que se conoce bien por los expertos en la técnica y, en la base de los análisis, la aplicabilidad del craqueo de líquido a vapor era obvio.

50 Un catalizador de zeolita (ZSM-5) y su catalizador de níquel molibdeno (NiMo, con óxido de aluminio), un catalizador de montmorillonita o una combinación de los mismos se empaquetó en el tubo del reactor vertical dentro del horno eléctrico. La cantidad de cada catalizador en gramos se muestra en la tabla 1. El catalizador NiMo se pre-sulfurizó conduciendo un flujo de hidrógeno que porta sulfuro de hidrógeno a través de la tubería del reactor que estaba empaquetada con los catalizadores, a una temperatura de 393°C durante cinco horas.

55 Dependiendo del ensayo, la temperatura del tubo del reactor se ajustó a 360-450°C y se condujo gas hidrógeno a través suyo a una presión de 31-32 bars desde la parte superior al fondo. El flujo de hidrógeno en el reactor se ajustó a 1 g/h; el intervalo de fluctuación fue 0,87-1,40 g/h. Cuando el flujo y las temperaturas hubieron llegado a

estacionarias, se comenzó el bombeo de destilado de tall oil en la tubería del reactor además del hidrógeno, que contenía unos pocos ácidos de resina además de los ácidos grasos libres. Hubo también una fracción no saponificable entre ellos. El valor ácido fluctuó del más bajo 174 a <200. La alimentación del destilado de tall oil en la tubería del reactor tuvo lugar desde arriba, corriente abajo con el flujo de hidrógeno. La velocidad de alimentación del destilado de tall oil se ajustó a 6,0-8,3 g/h. A pesar de los catalizadores, la WHSV (velocidad espacial horaria másica) fluctuó así de 2,0-2,3 h<sup>-1</sup> para el catalizador de HDO, y 2,0-6,0 h<sup>-1</sup> para el catalizador de CC, respectivamente.

El flujo líquido/gas que salía del extremo inferior del reactor se condujo a una bandeja colectora presurizada que estaba refrescada con agua fría. Los contenidos líquidos totales de la bandeja colectora se recuperaron en intervalos de una hora. El flujo gaseoso que salía de la bandeja colectora se condujo al aire atmosférico a través de una válvula de descompresión. La composición del flujo gaseoso se midió por un analizador en línea en intervalos de una hora, y el reactor se hizo funcionar durante un total de 10 horas.

En el momento de marcha de ocho horas, cuando el reactor estaba completamente equilibrado, se recuperó un mínimo de 83% del producto líquido procedente de la cantidad de destilado de tall oil que se alimentó. El producto líquido comprendió una fase orgánica y algo de agua separada. La cantidad total de hidrocarburos en el producto líquido fluctuó de 50-73% de la cantidad de fase orgánica, estando en su menor cantidad en la alimentación de DTO con el catalizador NiMo/ZSM-5 y, en su mayor cantidad en la alimentación de TOFA con el catalizador NiMo. Las composiciones aproximadas de la fase orgánica fluctuaron considerablemente y se muestran en la tabla 1 para los siguientes componentes: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados, hidrocarburos alifáticos insaturados, y alcoholes grasos en total, e hidrocarburos cíclicos. Dependiendo del ensayo, el flujo gaseoso que salía del reactor contuvo 2-17% de productos de reacción procedentes de la cantidad de destilado de tall oil alimentado; viniendo la menor producción de gas, en su cantidad mayor, por la alimentación de TOFA con el catalizador NiMo, y la mayor por la alimentación de DTO con el catalizador NiMo/ZSM-5. Los productos de reacción del flujo gaseoso fueron: monóxido de carbono, dióxido de carbono, un total de hidrocarburos C1 y C2, un total de hidrocarburos C3, hidrocarburos C4, e hidrocarburos más pesados en proporciones que pueden leerse de la tabla 1.

El equilibrio de masas medido en el ensayo se cerró bastante bien. Los flujos de masa medidos se totalizaron en al menos 84%; como mucho 97%, para la alimentación de DTO con el catalizador compuesto NiMo/ZSM-5, de todos los flujos que se alimentaron en el reactor.

Los resultados de los ensayos 1-6 están en la siguiente tabla. La alimentación de los ensayos 1, 3 y 5 comprendió una fracción de ácido graso destilada de tall oil (TOFA), que contenía aproximadamente 2% de ácidos de resina; la del ensayo 4 fue tall oil destilado (CTO), donde la cantidad de ácidos de resina fue aproximadamente 25-30%; y la de los ensayos 2 y 6 fue tall oil en bruto (CTO), donde la cantidad de ácidos de resina fue aproximadamente 25%. Los ensayos 1-3 y 5 fueron según la invención, los ensayos 4 y 6 fueron ensayos de referencia.

Los catalizadores se muestran de forma separada para la etapa de hidrogenación (HDO) y la etapa de craqueo catalítico (CC).

En el ensayo 4, que comprendía solo la etapa CC, la falta de hidrocarburos saturados indica un avance excesivo del craqueo y, por tanto, la importancia de la etapa de HDO. Los ensayos 5 y 6 indican que los ácidos de resina del material de partida aumentan la parte de compuestos aromáticos; en el ensayo 6, a un nivel desfavorablemente alto.

Tabla 1

Ensayo/muestra	1	2	3	4	5	6
Horas desde el comienzo de la marcha, h	9	9	8	8	5	6
Alimentación, g/h	TOFA 7,0	CTO 6,4	TOFA 8,3	DTO 6,0	TOFA 6,4	CTO 6,0
Ácidos grasos	91,0	50,0	91,0	70,0	91,0	50,0
Ácidos de resina	2,0	25,0	2,0	27,5	2,0	25,0
No saponificables	7,0	25,0	7,0	2,5	7,0	25,0
Valor ácido	174	<200	174	190	174	<200
Catalizador, g	NiMo 3	NiMo 3	NiMo 3	NiMo 3	NiMo 3	NiMo 3
g			ZSM-5 1	ZSM-5 1	Montm 3	Montm 3

ES 2 564 843 T3

Temperatura, C	363	360	369	368	450	450
Presión, bar	32	31	33	32	99	104
WHSV para el catalizador de HDO, 1/h	2,3	2,1	2,0	2,0	2,1	2,0
WHSV para el catalizador de CC, 1/h			5,8	6,0	2,1	2,0
Alimentación de hidrógeno en el reactor, g/h	1,40	1,30	0,87	1,00	1,40	1,40
Hidrógeno/alimentación p/p	0,20	0,20	0,15	0,16	0,21	0,2
Producto líquido						
rendimiento aproximado, % de alimentación líquida	99	85	83	84	92	85
Composición, % de fase orgánica:						
Policíclicos que contienen compuestos aromáticos	4	29	6	22	10	25
Saturados	62	24	42	18	36	27
Alifáticos insaturados/ alcoholes grasos	5	2	10	1	1	1
Cíclico	0	7	3	8	7	6
Hidrocarburos en total, % de la fase orgánica	73	60	61	50	56	59
Contenido en agua del producto líquido, %					14,3-11,1	1,5-6,8
Producto gaseoso						
rendimiento aproximado, % de la alimentación	2	5	10	17	6	10
Composición, % de productos de reacción gaseosos:						
CO	0	34	16	12	10	10
CO2	43	45	23	20	9	6
C1+C2	8	10	2	3	41	42
C3	0	3	21	29	23	28
C4	0	0	28	28	13	9
C5	0	3	8	6	4	3
C6	0	0	1	0	1	1
AcH	0	0	2	1		1
Flujo de salida de hidrógeno medido, g/h	1,01	0,81	0,65	0,69	0,82	0,99
Tasas de flujo de salida de equilibrio de masa, % de toda	96	84	92	97	93	92

la alimentación				
Contenido en carbono de los catalizadores después de la marcha, %			8h	10h
NiMo			7,8	7,4
Montmorillonita			2,5	3,3

## Ejemplo 2

5 El tall oil que contenía aproximadamente 30% de ácidos de resina, aproximadamente 65% de ácidos grasos y 5% de ingredientes neutros, se condujo como un flujo continuo en un reactor, cuyo lecho catalítico contenía un catalizador NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se había pre-sulfurizado con compuestos de azufre y estabilizado con hidrógeno en adelante. La alimentación de tall oil en el reactor fue 1,45 kg/h y la WHSV fue 2,1 h<sup>-1</sup>. El tall oil se hizo reaccionar con hidrógeno en el lecho catalítico a una temperatura de 353,4°C y una presión de 49,5 bars, por lo que la conversión de hidrógeno fue 18 por ciento en moles.

10 Después de continuar la reacción bajo condiciones estables durante 18 h, se recuperó un producto de reacción líquido amarillo durante 3 h, que contenía 29% de compuestos aromáticos en total y 16% de compuestos monoaromáticos, en particular. Los isómeros de xileno podrían separarse de la producción por destilación y convertirse en ácido tereftálico por medio de métodos bien conocidos.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para fabricar hidrocarburos aromáticos, que son adecuados para la producción de ácido tereftálico, a partir de materia prima con base de tall oil, caracterizado por que
  - 5 - se alimentan gas hidrógeno y un bioaceite, que comprende 2-90% de ácidos grasos de tall oil, 2-98% de ácidos de resina de tall oil y, opcionalmente, otros aceites vegetales, en un lecho catalítico fijo (7);
  - el bioaceite se desoxigena catalíticamente en el lecho (7) con hidrógeno;
  - el flujo que sale del lecho (7) se enfría y se divide en una fase líquida que porta hidrocarburos (10) y una fase gaseosa, y
  - 10 - uno o más hidrocarburos aromáticos (A), seleccionados de un grupo que comprende o-xileno, m-xileno, p-xileno y un cimeno, tal como p-cimeno, se recuperan a partir de la fase líquida que porta hidrocarburos.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el bioaceite contiene al menos 25% de ácidos de resina de tall oil.
3. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el bioaceite se ha separado del tall oil en bruto por destilación.
- 15 4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se usan un catalizador de desoxigenación (2) y un catalizador de craqueo (3), que son diferentes el uno del otro y se sitúan secuencialmente separados el uno del otro en el lecho catalítico (7) que se forma mediante un material de lecho sólido.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador (2) de la etapa de desoxigenación es un catalizador NiMo.
- 20 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador (3) de la etapa de craqueo es ácido, tal como un catalizador de zeolita ácida, preferiblemente un catalizador ZSM-5.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos de oxígeno se eliminan de la materia prima mediante el uso de hidrógeno y el catalizador de hidrodesoxigenación o craqueo dicho o una combinación de los mismos a 330-450°C y una presión de 50-100 bars.
- 25 8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los flujos en el lecho catalítico (7) tienen lugar de la parte superior al fondo.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se separa agua (12) de la fase líquida (10) de la producción de la reacción antes del procesado adicional (4) del líquido que porta hidrocarburos (13).
- 30 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que uno o más hidrocarburos aromáticos se separan de la producción de la reacción por destilación.
11. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que
  - un hidrocarburo aromático (A) seleccionado de un grupo que comprende o-xileno, m-xileno, p-xileno y un cimeno, tal como p-cimeno, se separa de la fase líquida (10); y
  - 35 - el hidrocarburo separado se somete a oxigenación y una posible reacción de transposición, de manera que se obtiene ácido tereftálico como el producto final.
12. Un método según la reivindicación 11, caracterizado por que la oxigenación del hidrocarburo separado se realiza con un oxidante químico o bioquímico, preferiblemente con ácido crómico.
13. Un método según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que se separa p-xileno del producto intermedio dicho y se oxida en ácido tereftálico.
- 40 14. Un método según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que se separa o-xileno del producto intermedio dicho y se oxida en ácido ftálico, que a partir de ahí se convierte por medio de la reacción de transposición de Raecke o Henkel en ácido tereftálico, usando preferiblemente un catalizador salino, lo más preferiblemente una sal de cobalto-magnesio.
- 45 15. Un método según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que en la transposición, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de al menos 300°C, preferiblemente 330-500°C, en una atmósfera de gas inerte.

