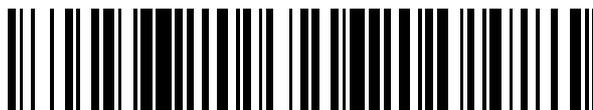


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 312**

51 Int. Cl.:

C07C 9/22 (2006.01)

C07C 5/27 (2006.01)

C07C 5/03 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 09160616 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2253608**

54 Título: **Método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2016

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**KETTUNEN, MIKA;
SIPPOLA, VÄINÖ y
TIITTA, MARJA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 570 312 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

Método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados. Particularmente la invención se refiere a la hidrogenación e isomerización simultáneas de olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono, produciendo hidrocarburos saturados y ramificados. La invención se refiere además a la producción de combustibles y aceites de base a partir de olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono, hidrogenando simultáneamente los dobles enlaces e isomerizando los hidrocarburos para dar productos más ramificados.

10 Antecedentes de la invención

Se usan comúnmente procedimientos de isomerización dentro del industria de refinado de petróleo y petroquímica para convertir olefinas lineales en olefinas ramificadas más valiosas, que pueden hidrogenarse adicionalmente para dar parafinas con alto índice de octano.

15 El documento US 3.749.752 da a conocer un procedimiento de hidroisomerización de olefinas en fase gaseosa en el que se hidrogenan y se hidroisomerizan simultáneamente olefinas C4-C9 cortas, obtenidas normalmente como flujos secundarios de refinería, para dar parafinas ramificadas que tienen un esqueleto de carbono más ramificado que la olefina precursora. Dicho procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, un componente de renio, alúmina y mordenita, a una temperatura de 0-500°C y a una presión de 0-200 atm.

20 El documento US 2004/0210098 proporciona un procedimiento en el que se isomerizan monoolefinas C4-C6 y α -olefinas que contienen dobles enlaces terminales para dar las monoolefinas correspondientes que tienen dobles enlaces internos y simultáneamente se hidrogena, de forma selectiva, cualquier olefina poliinsaturada presente para dar monoolefinas y se isomerizan para dar las monoolefinas correspondientes que tienen dobles enlaces internos, en presencia de al menos un compuesto de azufre añadido y un catalizador que comprende elemento del grupo VIII de transición, tal como paladio sobre un soporte, tal como alúmina. En el documento WO 95/21225 se presenta un procedimiento para preparar olefinas lineales isomerizadas, en el que se isomeriza el esqueleto de olefinas C12-C24 sobre un catalizador que comprende un tamiz molecular de tamaño de poro intermedio, con o sin metal del grupo VIII en condiciones de isomerización del esqueleto sin hidrógeno para producir olefinas particularmente adecuadas como fluidos de perforación. Si se desea, las olefinas obtenidas pueden hidrogenarse posteriormente como segunda etapa para producir las parafinas correspondientes.

El documento US 6.054.415 se refiere a realizar esta isomerización del esqueleto en condiciones relativamente suaves y específicamente en ausencia de hidrógeno lo cual permitirá un consumo de energía menor.

35 A menudo, se asocia la isomerización de olefinas más grandes con craqueo para dar componentes más pequeños y con oligomerización ya que se necesitan temperaturas y presiones de reacción relativamente altas, normalmente dando como resultado la disminución de rendimientos y la desactivación del catalizador de isomerización. Los catalizadores de isomerización que contienen mordenita habitualmente conducen a craqueo para dar componentes más pequeños. Además, cuando se lleva a cabo la hidrogenación como otra etapa de procedimiento separada, se requieren equipos separados para las etapas de hidrogenación y de isomerización, mediante lo cual el tiempo de elaboración es más largo y los costes de inversión son más altos.

40 Hasta la fecha no hay métodos comerciales disponibles en los que se isomericen y se hidrogenen simultáneamente olefinas más pesadas que tienen al menos 10 átomos de carbono. Normalmente en primer lugar se hidrogenan olefinas más pesadas para producir parafinas, que posteriormente se isomerizan. Este método requiere reactores separados para cada etapa y temperaturas de isomerización altas que consumen grandes cantidades de energía.

45 Basándose en lo anterior, puede observarse que hay una necesidad evidente de un método mejorado y simplificado para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados a partir de olefinas más pesadas que tienen al menos 10 átomos de carbono, particularmente ya que las olefinas más pesadas que tienen al menos 10 átomos de carbono proporcionan una posible fuente de material de partida alternativo para hidrocarburos saturados ramificados.

Objeto de la invención

50 Un objeto de la invención es un método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados, en el que se hidrogenan y se isomerizan simultáneamente olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono.

Un objeto adicional de la invención es un método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados adecuados como combustible diésel, en el que se hidrogenan y se isomerizan simultáneamente olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono.

5 Un objeto adicional de la invención es un método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados adecuados como aceite de base o componente de aceite de base, en el que se hidrogenan y se isomerizan simultáneamente olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono.

Un objeto adicional de la invención es un método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados adecuados como componente de combustible de aviación, en el que se hidrogenan y se isomerizan simultáneamente olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono.

10 En las reivindicaciones adjuntas se proporcionan rasgos característicos del método según la invención.

Definiciones

En el presente documento, por hidro craqueo se entiende una descomposición catalítica de materiales de hidrocarburos orgánicos en presencia de hidrógeno.

15 En el presente documento, por craqueo se entiende descomposición catalítica de materiales de hidrocarburos orgánicos.

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

En el presente documento, por isomerización se entiende convertir catalíticamente hidrocarburos para dar productos más ramificados.

20 En el presente documento, n-parafinas significan alcanos normales o alcanos lineales que no contienen cadenas laterales.

En el presente documento, isoparafinas significan alcanos que tienen una o más cadenas laterales de alquilo C₁ - C₉, normalmente C₁ - C₂, normalmente mono-, di-, tri- o tetrametilalcanos.

25 En el presente documento, por combustible de aviación se entiende combustible de turbina de aviación o combustible para aviones a reacción, adecuados para fines de aviación.

En el presente documento, biocombustible para aviones a reacción significa combustible de aviación derivado de materiales de partida biológicos.

30 Normalmente el combustible de aviación comprende hidrocarburos C₈-C₁₆, estando normalmente el punto de ebullición inicial en el intervalo de desde 130 hasta 160°C y el punto de ebullición final en el intervalo de desde 220 hasta 300°C.

En el presente documento, un componente para combustible de aviación comprende normalmente hidrocarburos C₁₀-C₁₆.

El intervalo de ebullición normal de combustible diésel es de desde 160 hasta 360°C, comprendiendo normalmente hidrocarburos C₁₀-C₂₈.

35 Temperaturas de ebullición hacen referencia a temperaturas a presiones atmosféricas normales a menos que se proporcione lo contrario.

El aceite de base o componente de aceite de base comprende hidrocarburos saturados normalmente en el intervalo de C₁₈-C₁₀₀. Los hidrocarburos saturados comprenden compuestos parafínicos y nafténicos pero no aromáticos. El aceite de base o componente de aceite de base comprende compuestos parafínicos ramificados y/o lineales.

40 Los compuestos nafténicos son hidrocarburos saturados cíclicos, también conocidos como cicloparafinas. Los compuestos nafténicos pueden contener una estructura de anillo (monocicloparafinas) o dos anillos (dicicloparafinas) o varios anillos (multicicloparafinas).

Las olefinas se definen en el presente documento como una clase de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen uno o más dobles enlaces. Estas olefinas pueden ser olefinas de cadena lineal u olefinas de cadena ramificada. Las

olefinas pueden ser alfa-olefinas, olefinas internas, olefinas de vinilideno o mezclas de las mismas. Las monoolefinas contienen un doble enlace. Las diolefinas contienen dos dobles enlaces y las triolefinas contienen tres dobles enlaces. Las olefinas pueden obtenerse a partir de cualquier fuente, incluyendo materias primas biológicas.

5 En este contexto, las presiones son presiones absolutas. La presión parcial de hidrógeno es la razón molar de hidrógeno con respecto a la razón molar de todos los componentes en fase gaseosa. La presión total es la misma o mayor que la presión parcial de hidrógeno.

La clasificación del sistema periódico de los elementos es la clasificación de la IUPAC.

Sumario de la invención

10 La presente invención se refiere a un método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados, en el que se hidrogenan y se isomerizan simultáneamente olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono. Se obtienen hidrocarburos saturados ramificados, adecuados como combustible diésel, aceite de base o componentes de aceite de base o componentes para combustible de aviación. Según la presente invención, se ha descubierto un nuevo método mejorado para producir hidrocarburos saturados ramificados a partir de olefinas más pesadas, y particularmente a partir de olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que
15 comprende un metal de hidrogenación, un tamiz molecular seleccionado de tamices moleculares de anillo de diez miembros, tamices moleculares de anillo de doce miembros y tamices moleculares mesoporosos integrados con zeolita, y un portador, en presencia de hidrógeno, en condiciones suaves suficientes para realizar la isomerización e hidrogenación deseadas y suficientes para mantener la alimentación y el producto en forma líquida.

20 El método según la invención comprende las etapas en las que se somete una alimentación que comprende olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente olefinas C10 - C100 y de manera particularmente preferible olefinas C10 - C50 a condiciones suficientes para realizar simultáneamente hidrogenación e isomerización para producir isoparafinas que tienen sustancialmente el mismo número de carbonos que la alimentación.

25 Según una realización de la invención, el método usa como alimentación olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono, producidas a partir de materias primas renovables. De manera adecuada dichas olefinas se obtienen a partir de ácidos grasos que se originan a partir de fuentes renovables, tales como aceites y grasas de plantas, vegetales, animales y de pescado.

Si se desean particularmente productos pesados, adecuados como aceites de base o componentes de aceite de base, pueden oligomerizarse olefinas para dar olefinas más pesadas antes de la hidrogenación e isomerización simultáneas.

30 Se obtienen olefinas de productos de hidrocarburos ramificados saturados de alta calidad que tienen al menos 10 átomos de carbono, por ejemplo productos C10 - C16 adecuados como componentes para combustible de aviación, productos C10 - C28 adecuados como combustible diésel y productos C18 - C50, adecuados como aceite de base o componentes de aceite de base. Si se desea, el producto puede obtenerse empleando alimentación de origen biológico.

35 En las 1 y 2 figuras adjuntas se presentan dos realizaciones del método según la invención.

Lista de figuras

Figura 1. Fabricación de parafinas C16 ramificadas a partir de olefinas C16 lineales.

Figura 2. Fabricación de un aceite de base y un combustible diésel a partir de alimentación olefínica C10-C50

40 En la figura 1 se proporciona una presentación esquemática que describe el método según la invención en el que se somete a isomerización e hidrogenación simultáneas una alimentación líquida que comprende olefinas C16 lineales en presencia de hidrógeno para producir parafinas C16 ramificadas adecuadas como combustible diésel o componente para combustible diésel.

45 En la figura 2 se proporciona otra presentación esquemática que describe el método según la invención en el que se somete a isomerización e hidrogenación simultáneas una alimentación líquida que contiene el 30% en peso de olefinas C₁₀₋₂₆ y el 70% en peso de olefinas C₂₆₋₅₀ en presencia de hidrógeno para producir el 30% en peso de parafinas C₁₀₋₂₆ ramificadas adecuadas como combustible diésel o componente para combustible diésel y el 70% en peso de parafinas C₂₆₋₅₀ ramificadas adecuadas como aceite de base o componente de aceite de base. De manera adecuada se separan estos componentes del producto de reacción en una unidad de destilación.

Descripción detallada de la invención

Se encontró de manera sorprendente que pueden obtenerse hidrocarburos ramificados y saturados de alta calidad, adecuados como combustible diésel, aceite de base o componente de aceite de base o componente para combustible de aviación, a partir de alimentación que comprende olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono mediante hidrogenación e isomerización simultáneas de olefinas. Dicha isomerización es adecuadamente isomerización del esqueleto de olefinas.

Alimentación

La alimentación comprende olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono. Se usan preferiblemente olefinas C10 - C100 y de manera particularmente preferible olefinas C10 - C50 como alimentación. Dichas olefinas pueden ser olefinas de cadena lineal u olefinas de cadena ramificada o combinaciones de las mismas. Las olefinas pueden ser alfa-olefinas, olefinas internas, olefinas vinilideno o mezclas de las mismas. Preferiblemente, las olefinas son monoolefinas. Las olefinas pueden obtenerse usando cualquier método conocido en la técnica para la fabricación de olefinas.

Las olefinas también pueden obtenerse a partir de materias prima biológicas, mediante lo cual se obtienen productos que se originan a partir de fuentes renovables. Dicha materia prima biológica, tal como aceites y grasas de plantas, aceites y grasas vegetales, aceites y grasas animales y de pescado, se somete a reformado estructural para producir compuestos olefínicos, seguido opcionalmente por oligomerización para dar olefinas más pesadas.

A continuación se describen algunos ejemplos de métodos adecuados para la fabricación de olefinas, útiles como la alimentación. Sin embargo, las olefinas usadas como alimentación en el método de la presente invención no se limitan a estos ejemplos.

Pueden obtenerse poli-alfa-olefinas sintetizando sobre catalizador de Friedel-Crafts homogéneo, tal como BF_3 o AlCl_3 , seguido por hidrogenación para estabilizar el oligómero frente a oxidación y degradación. En un procedimiento de producción de poli-alfa-olefinas típico, se usa 1-deceno como el material de partida para producir polímeros de 1-deceno y mezclas de 1-deceno con 1-octeno y/o 1-dodeceno.

Se preparan olefinas que tienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono mediante varios métodos incluyendo craqueo catalítico y térmico de fracciones de petróleo, craqueo térmico de cera de parafina, deshidrocloración de hidrocarburos parafínicos monoclorados, polimerización olefinas de bajo peso molecular mediante el procedimiento de Ziegler, hidrogenación de ácidos grasos para dar alcoholes con deshidratación posterior de alcoholes para dar olefinas, e hidrogenación de ésteres de ácidos grasos o triglicéridos para dar parafinas con deshidrogenación posterior de parafinas para dar olefinas. Pueden producirse alcoholes grasos a escala comercial mediante hidrogenación de ésteres grasos, ácidos grasos o triglicéridos.

La deshidratación de alcoholes para formar olefinas es una de las reacciones catalíticas más antiguas, y varios óxidos son catalizadores adecuados para esta reacción. El documento WO 01/44145 describe un procedimiento de deshidratación para convertir alcoholes C4-C40 en olefinas mediante un catalizador de óxido de circonio sobre óxido de aluminio.

El documento US 4.554.397 da a conocer un procedimiento para la fabricación de olefinas lineales a partir de ácidos grasos saturados o ésteres mediante descarboxilación, usando un sistema catalítico que consiste en níquel y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plomo, estaño y germanio. Esta reacción es particularmente aplicable a ácidos carboxílicos lineales saturados que tienen desde 6 hasta 30 átomos de carbono, así como a ésteres formados a partir de dichos ácidos y alcohol mono- o polihidroxilado.

El documento US 5.597.944 da a conocer un procedimiento para producir n-olefinas por medio de deshidrogenación de n-parafinas C5 a aproximadamente C20 mediante deshidrogenación en presencia de tamiz molecular octaédrico de óxido de manganeso como catalizador.

Existen varios métodos de polimerización y oligomerización disponibles en la técnica para la fabricación de olefinas superiores a partir de olefinas inferiores en presencia de diversos catalizadores. Una ruta convencional para preparar 1-deceno y otras alfa-olefinas lineales es por medio de oligomerización de etileno usando un catalizador de metal alquilado, dando también como resultado un espectro amplio de productos que tienen longitudes de cadenas de carbono de número par. La polimerización de etileno produce habitualmente un intervalo amplio de alfa-olefinas, desde 1-buteno hasta 1-alfa-olefinas C20 y superiores, estando la distribución de productos regida por el grado de polimerización.

El documento FI 20065404 proporciona un procedimiento para producir poli-alfa-olefinas que se originan a partir de olefinas obtenidas a partir de ácidos grasos superiores. Se convierte la alimentación en olefinas mediante

descarboxilación o se hidrogena para dar parafinas con deshidrogenación posterior de la parafina para dar la olefina. En la primera etapa, se esterifica la alimentación que comprende ácidos grasos con al menos un alcohol graso o metanol, en la segunda etapa, se hidrogenan los ésteres obtenidos para dar alcoholes grasos, en la tercera etapa, se deshidratan los alcoholes grasos a su vez para dar alfa-olefinas, en la cuarta etapa, se oligomerizan las alfa-olefinas obtenidas para dar hidrocarburos ramificados poniéndolas en contacto con un catalizador de oligomerización o bien homogéneo o bien heterogéneo, y en la quinta etapa, se hidrogenan los oligómeros producidos para producir poli-alfa-olefinas.

Método

El método según la presente invención comprende las etapas en las que se hidrogena y se isomeriza simultáneamente una alimentación que comprende olefinas que tienen al menos 10 átomos de carbono en presencia de hidrógeno a una temperatura de 100-200°C, preferiblemente de 120-200°C. El método se lleva a cabo a presión parcial de hidrógeno de 0,01 – 10 MPa, preferiblemente de 0,01 – 5 MPa, de manera particularmente preferible de 0,1 – 5 MPa. Dicho método se lleva a cabo a una presión total de 0,1 -15 MPa, preferiblemente de 0,2 – 10 MPa. Dicha isomerización es adecuadamente isomerización del esqueleto de olefinas.

La hidrogenación e isomerización simultáneas se llevan a cabo en presencia de un catalizador que comprende un metal de hidrogenación seleccionado de metales del grupo VIIIb de la tabla periódica de los elementos, un tamiz molecular seleccionado de tamices moleculares de anillo de diez miembros, tamices moleculares de anillo de doce miembros y tamices moleculares mesoporosos integrados con zeolita, y un portador.

Preferiblemente el metal es platino, paladio, níquel, cobalto o iridio, de manera particularmente preferible platino o níquel.

Preferiblemente el tamiz molecular seleccionado de tamices moleculares de anillo de diez miembros y tamices moleculares de anillo de doce miembros es SAPO-11, ZSM-23, ZSM-22, beta o ZSM-12, de manera particularmente preferible SAPO-11.

El tamiz molecular mesoporoso integrado con zeolita es un catalizador ácido sólido que tiene un área de superficie mesoporosa de más de 600 m²/g, determinada mediante técnica de absorción de nitrógeno y calculada a partir de la ecuación de BHJ. Dicho material de catalizador sólido es cristalino (no amorfo) y contiene fases de zeolita cristalina, en las que la fase de zeolita se selecciona de zeolitas de tipo de estructura de MTT, TON, MTW y BEA. Dicho material de catalizador contiene sólo silicio, aluminio y oxígeno. Además, el material de catalizador comprende al menos 100 μmol/g de sitios de ácido Bronsted medidos mediante la técnica de adsorción de NH₃ y comprende al menos 50 μmol/g de sitios de ácido Bronsted medidos mediante la técnica de H-RMN.

El catalizador comprende un portador, que se selecciona preferiblemente de arcilla, alúmina, sílice y circonia, de manera particularmente preferible es alúmina.

El método según la invención se lleva a cabo en condiciones suficientes para mantener la alimentación y los productos en forma líquida.

Puede usarse opcionalmente un gas de protección inerte.

El método según la invención puede llevarse a cabo en una zona de reacción que comprende cualquier tipo de reactor adecuado para el funcionamiento en fase líquida y en el que puede usarse un catalizador sólido. Normalmente estos tipos de reactores incluyen reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de tanque de mezclado, reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho de chorro y cualquier combinación de los mismos. La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) es adecuadamente de 0,1 - 100 g de peso de alimentación por h/g de catalizador (h⁻¹), siendo WHSV preferiblemente de 1 - 50 h⁻¹.

También puede ocurrir una necesidad de regeneración ocasional del catalizador, que puede llevarse a cabo convenientemente en instalaciones para regeneración del catalizador, que complementan la zona de reactor usada en el método. Si se desea, la operación puede interrumpirse para regeneración del catalizador, sin embargo en operación industrial continua se prefiere incluir varios reactores en el sistema y llevar a cabo la regeneración en un reactor cada vez mientras se permite la producción en otros reactores. Como ejemplo de tal disposición pueden mencionarse, dos o más reactores de lecho fijo conectados de tal manera que cada uno de ellos puede separarse del procedimiento para cambiar o regenerar el catalizador.

Alternativamente, puede usarse un reactor a partir del cual puede extraerse continuamente el catalizador para su regeneración. Para este fin, se usa adecuadamente un reactor de lecho fluidizado o un reactor de lecho de chorro, a partir del cual puede extraerse continuamente el catalizador y recircularse a través de una instalación de regeneración.

El producto, que es una mezcla de hidrocarburos ramificados saturados, se fracciona adecuadamente mediante destilación para dar fracciones deseadas, tales como combustible diésel, componente de combustible de aviación y fracciones de aceite de base.

5 Cuando se usa una alimentación que tiene un intervalo número de carbonos estrecho, por ejemplo una alimentación que contiene de forma predominante sólo olefinas C16 o C18, también se obtiene un producto que tiene el intervalo de número de carbonos correspondiente.

10 El método según la invención proporciona un producto que comprende hidrocarburos ramificados saturados que tienen al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente hidrocarburos C10-C100. Se obtienen particularmente fracciones que comprenden hidrocarburos C10 - C16, adecuados como componentes para combustibles de aviación, hidrocarburos C10-C28, adecuados como combustibles diésel e hidrocarburos C18-C50, adecuados como aceites de base o componentes de aceite de base.

Además, pueden formarse algunas estructuras monocicloparafínicas, que proporcionan solubilidad mejorada para aditivos opcionales en los productos.

15 La fracción de componente para combustible de aviación comprende hidrocarburos C10-C16. Puede combinarse con combustibles de aviación u otras fracciones de combustible de aviación para proporcionar productos de combustible adecuados para aviones.

Puede usarse la fracción de combustible diésel que comprende hidrocarburos C10-C28 como tal o combinada con otros componentes diésel.

20 La fracción de aceite de base comprende normalmente hidrocarburos C18-C50. Tiene un punto de fluidez por debajo de -15°C. El índice de viscosidad del producto es normalmente mayor de 120. Puede usarse como tal o combinado con otros componentes de aceite de base.

También pueden obtenerse productos más pesados con alta viscosidad y pueden usarse en aceites industriales así como en aceites de motor.

25 El producto de hidrocarburo obtenido con el método según la invención y fabricado a partir de fuentes renovables contiene isótopo ¹⁴C, que puede usarse como evidencia del origen biológico del producto. El contenido en ¹⁴C típico del producto de hidrocarburo ramificado, saturado, fabricado a partir de alimentación que se origina a partir de fuentes renovables es el 100%, basándose en el contenido en radiocarbono en comparación con el contenido en radiocarbono del aire en el año 1950.

30 Mediante selección cuidadosa del material de partida, condiciones de reacción y catalizadores, pueden controlarse las propiedades de los productos. El peso molecular y la ramificación de las olefinas tienen influencia sobre la viscosidad cinemática de los productos.

Ventajas

35 El método según la invención tiene varias ventajas. La selectividad de este método de una etapa es muy buena. Particularmente una alimentación que contiene un intervalo de número de carbonos estrecho proporciona un producto con intervalo de número de carbonos estrecho similar.

Pueden usarse adecuadamente condiciones de reacción moderadas, dando como resultado un consumo de energía reducido. Normalmente el catalizador se desactiva lentamente y el craqueo y oligomerización no deseados sólo tienen lugar en un grado despreciable. No se necesitan productos químicos adicionales en el método tales como compuestos de azufre o halógeno.

40 Con el método según la invención, se obtiene un producto de hidrocarburo saturado, ramificado adecuado como componente para combustible de aviación, como combustible diésel y como aceite de base o componente de aceite de base. Dicho producto también puede obtenerse a partir de fuentes renovables, que pueden determinarse a partir de su contenido en isótopo ¹⁴C. Tales productos que se originan a partir de material biológico tienen beneficios ambientales significativos en cuanto a impactos de calentamiento global reducidos, emisiones reducidas y un impacto positivo sobre la agricultura.

45

La ramificación en la cadena de carbono parafínica potencia propiedades a baja temperatura, tales como punto de fluidez, punto de obstrucción del filtro en frío y propiedades viscométricas bajo baja temperatura y alta cizalladura, siendo dichas propiedades particularmente útiles para combustibles diésel y aceites de base. Las buenas propiedades a baja temperatura hacen posible usar los productos de hidrocarburos saturados, ramificados, también en el entorno ártico.

50

Los siguientes ejemplos ilustran el método según la presente invención con algunas realizaciones preferidas y proporcionan propiedades físicas de productos típicos. Sin embargo, resulta evidente para un experto en la técnica que no se pretende limitar el alcance de la invención sólo a estos ejemplos.

Ejemplos

- 5 Se usaron catalizadores A, B y C en los ejemplos. El catalizador A era un catalizador de hidrogenación comercial que contenía Ni sobre alúmina (catalizador usado en los ejemplos comparativos), el catalizador B era un tamiz molecular mesoporoso integrado con zeolita, y el catalizador C era un catalizador que contenía platino, SAPO-11 y alúmina. En el ejemplo 1 se describe la preparación de catalizador B.

Ejemplo 1

- 10 Preparación de catalizador adecuado para hidrogenación e isomerización simultáneas de material de partida olefínico

Síntesis de Pt/ZSM-23 integrado sobre MCM-41/alúmina (catalizador B)

En primer lugar, se prepararon núcleos de zeolita de estructura de tipo MTT de la siguiente manera:

- 15 Se añadieron 8,80 g de hidróxido de sodio a 391 g de agua destilada y se agitó durante 20 min (disolución A). Se añadieron 33,00 g de sílice pirogénica a la disolución A lentamente durante un periodo de 30 min. Tras la adición de toda la sílice pirogénica se agitó adicionalmente durante 20 min (disolución B). Se añadieron 3,00 g de sulfato de aluminio a 49,00 g de agua destilada. Se añadieron 17,00 g de pirrolidina lentamente a lo largo de un periodo de 15 minutos y se agitó durante 10 min. Tras la adición de toda la plantilla (pirrolidina), se agitó la mezcla durante 70 minutos (disolución C). Se añade lentamente la disolución C a la disolución B. Entonces, se añadieron 20 lentamente 7,80 g de ácido sulfúrico. Se llevó a cabo la síntesis en modo de rotación a 180°C durante 40 h. Tras la finalización de la síntesis se extinguieron los autoclaves y se mezcló el producto con agua destilada, y entonces se filtró y se lavó con agua destilada. Entonces se secó la muestra a 110°C durante 12 h. Se llevó a cabo la retirada de la plantilla a 500°C.

En segundo lugar, se integraron estos núcleos de zeolita tal como se describe a continuación:

- 25 Se llevó a cabo la síntesis de Na-MM-MTT-2Al mediante la preparación de las disoluciones A, B y C. Se preparó la disolución A mezclando 8,30 g de sílice pirogénica (Aldrich) con 51,7 g de agua destilada con agitación continua. Se preparó la disolución B añadiendo 18,10 g de silicato de tetrametilamonio (Aldrich) a 11,70 g de silicato de sodio (Merck). Se preparó la disolución C disolviendo 26,30 g de bromuro de tetradeciltrimetilamonio (Fluka) en 174,3 g de agua destilada con agitación vigorosa. Se añadió lentamente la disolución B a la disolución A con agitación vigorosa, 30 tras la adición de toda la disolución B, se agitó la mezcla durante 20 min adicionales. Se añadió lentamente la disolución C a las disoluciones A + B con agitación vigorosa, tras la adición de toda la disolución C, se agitó adicionalmente durante 20 minutos. Después de esto, se añadieron 3,80 g de precursor de núcleos de zeolita MTT a las disoluciones de gel (A + B + C) con agitación vigorosa. Se añadieron 1,90 g de isopropóxido de aluminio (Aldrich) a la mezcla. Tras esto, se dejó madurar el gel durante tres horas con agitación. Tras la medición del pH (por encima 35 de 9), se introdujo el gel en recipientes de teflón que se insertaron después en autoclaves 300 ml. Se llevó a cabo la síntesis durante 96 h a 100°C. Tras la finalización de la síntesis, se extinguió el reactor y se filtró el material mesoporoso y se lavó exhaustivamente con agua destilada. Se secó Na-MM-MTT-2Al, tal como se sintetizó, a 110°C, y se calcinó a 500°C.

- 40 En tercer lugar, se convirtió esta zeolita integrada para dar la forma de ácido. Esto se llevó a cabo mediante intercambio de ion amonio y calcinaciones de la siguiente manera:

Se sometieron a intercambio iónico 10 g de Na-MM-MTT-2Al con disolución acuosa de nitrato de amonio 1 M durante 24 h a temperatura ambiental. Tras el intercambio iónico, se lavó exhaustivamente el material de tamiz molecular mesoporoso con agua destilada, se secó a 110°C durante 12 horas, se calcinó a 500°C durante cuatro horas en un horno de mufla usando el procedimiento de calcinaciones graduales.

- 45 Se soportó la forma de protón obtenida del material de catalizador sobre portador de alúmina. Esto se llevó a cabo usando boehmita como material de fuente para alúmina, usando el método descrito a continuación:

Se mezclaron 6,60 g del material preparado anteriormente (H-MM-MTT-2A1) con 1,70 g de boehmita (Catapal B). Se peptizó esta mezcla con ácido acético, se secó a 120°C y se calcinó a 500°C. Se trituró el material preparado y se tamizó para obtener un tamaño de grano deseado.

- 50 Finalmente, se añadió el metal de hidrogenación al catalizador. En este ejemplo, se añadió el platino mediante

impregnación de humectación incipiente de la siguiente manera:

- 5 Se añadió platino mediante el método de impregnación de humectación incipiente al catalizador (H-MM-MTT-2A1+alúmina). La fuente de platino fue $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Se midió el volumen de poro de catalizador mediante valoración con agua. Se disolvió la fuente de platino hasta obtener el contenido en agua medido. La cantidad de material de catalizador era de 5,60 g y la cantidad de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ era de 0,06 g. Se impregnó el catalizador, se secó a 115°C durante la noche y se calcinó a 350°C al aire durante dos horas. La velocidad del aumento de temperatura era de 0,2°C/min.

Ejemplo 2

Hydrogenación e isomerización simultáneas de material de partida olefínico

- 10 Se obtuvo el material de partida olefínico a partir de la dimerización de olefinas C16-C18, fabricadas a partir de alcoholes grasos C16-C18 mediante deshidratación. Se usó dicho material de partida olefínico como en el método. En la siguiente tabla 1 se presenta la composición del material de partida olefínico.

Tabla 1. Composición del material de partida olefínico/GC

Número de carbonos	<C14	C14	C16	C18	C19-C31	Dímeros (C32-C36)	Trímeros + más pesados	C16 ramificado/ C16 lineal
Área de GC, %	0,4	0,1	7,5	17,2	3,0	39,4	32,4	0,9

- 15 Se procesó el material de partida/alimentación anterior en presencia de hidrógeno a una temperatura de 200°C y a presión parcial de hidrógeno de 5,0 MPa en presencia de diferentes catalizadores en un reactor discontinuo Parr.

- 20 Se logró una hidrogenación casi completa con todos los catalizadores tal como puede observarse basándose en el índice de Br en la tabla 3. Ninguno de los catalizadores tuvo ningún efecto de oligomerización o craqueo sobre la alimentación. Sólo el catalizador C tuvo un efecto de isomerización significativo tal como puede observarse a partir de la razón de hidrocarburos C16 ramificados con respecto a hidrocarburos C16 lineales. También pudo observarse un efecto similar con hidrocarburos C18. El aumento de la ramificación, provocado por la isomerización, tiene un efecto significativo sobre las propiedades de flujo en frío del producto.

En la siguiente tabla 2 se presentan las composiciones de los productos obtenidos con los catalizadores sometidos a prueba. La tabla 3 presenta las propiedades de los productos obtenidos.

Tabla 2. Composición de los productos /GC

Catalizador	<C14	C14	C16	C18	C19-C31	Dímeros (C32- C36)	Trímeros + más pesados	C16 ramificados / C16 lineales
A	0,4	0,3	7,4	17,5	2,8	40,5	31,1	1,3
C	0,5	0,3	7,3	17,7	2,7	40,8	30,7	6,0

- 25 Tabla 3. Propiedades de los productos

Catalizador	Índice de Br /mg/100 g	Punto de turbidez/°C	Punto de fluidez/°C
A	60	17,3	-2,5
C	30	-7,0	-10,9

- 30 Se sometieron adicionalmente a fraccionamiento los productos, obtenidos con catalizador A y C, mediante destilación en la que se separaron una fracción de destilado medio adecuada como combustible diésel (punto de corte de 413°C) y una fracción de aceite de base. En la tabla 4 se presentan las propiedades de estas fracciones. Puede observarse a partir de los resultados que la hidrogenación e isomerización simultáneas con catalizador C mejora significativamente las propiedades de flujo en frío del producto.

Tabla 4. Propiedades de productos separados

Catalizador	Intervalo / fracción de ebullición	Rendimiento, %	Punto de turbidez/°C	Punto de fluidez/°C	Densidad g/l	Índice de cetano	Viscosidad a 100°C, mm ² /s	Índice de viscosidad
A	<413	33	7,7	5,1	788,8	93,0	nd	nd
A	>413	67	23,3	-5,5	835,8	nd	7,512	148

ES 2 570 312 T3

Catalizador	Intervalo / fracción de ebullición	Rendimiento, %	Punto de turbidez/°C	Punto de fluidez/°C	Densidad g/l	Índice de cetano	Viscosidad a 100°C, mm ² /s	Índice de viscosidad
C	<413	30	-10,1	-12,4	785,3	98,1	nd	nd
C	>413	70	-5	-7,7	834,4	nd	7,490	149
nd=sin determinar								

Ejemplo 3

Hidrogenación e isomerización simultáneas de material de partida olefínico

En este ejemplo también se usó el material de partida olefínico del ejemplo 2. En la tabla 1 se presenta la composición del material de partida.

- 5 Se procesó el material de partida/alimentación a una presión de hidrógeno de 10 bar (1 Mpa) en presencia o bien de catalizador C o bien de catalizador B en reactor discontinuo Parr. El catalizador C era un catalizador que contenía Pt/SAPO-11/alúmina. El catalizador B era Pt/ZSM-23 integrado sobre catalizador de MCM-41/alúmina, fabricado tal como se describió en el ejemplo 1.

- 10 Se calentó lentamente el material de partida desde temperatura ambiente hasta 200°C. Se tomaron las primeras muestras a 150°C y las segundas muestras a 200°C.

- 15 Puede observarse a partir de los resultados mostrados en las tablas 5 y 6 que tanto la isomerización como la hidrogenación con catalizador C avanzaron simultáneamente sin reacciones de craqueo, dimerización u oligomerización simultáneas. Cuando se usó el catalizador B, tanto la isomerización como la hidrogenación avanzaron simultáneamente con tan sólo una conversión simultánea muy limitada en reacciones de craqueo, dimerización y oligomerización.

Tabla 5. Composición de los productos /GC

Catalizador	< C14	C14	C16	C18	C19-C31	Dímeros (C32- C36)	Trímeros + más pesados	C16 ramificado/ C16 lineal
C a 150°C	0,4	0,3	7,3	17,4	2,8	40,2	31,6	1,4
C a 200°C	0,5	0,3	6,6	16,0	3,0	41,2	32,3	4,3
B a 150°C	0,4	0,3	6,8	16,8	2,7	40,6	32,4	1,5
B a 200°C	1,5	0,7	5,9	13,4	4,7	35,0	38,7	4,0

Tabla 6. Propiedades de los productos / valoración con Br.

Catalizador	Índice de Br /g/100 g
C a 150°C	19,6
C a 200°C	12,9
B a 150°C	24,1
B a 200°C	14,1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados, caracterizado porque el método comprende las etapas en las que se hidrogena y se isomeriza simultáneamente una alimentación que comprende olefinas que tienen al menos 10 carbonos en presencia de hidrógeno a una temperatura de 100-200°C, a una presión parcial de hidrógeno de 0,01-10 MPa, en presencia de un catalizador que comprende un metal seleccionado de los metales del grupo VIIIb de la tabla periódica de los elementos, un tamiz molecular seleccionado de tamices moleculares de anillo de diez miembros, tamices moleculares de anillo de doce miembros y tamices moleculares mesoporosos integrados con zeolita, y un portador, para producir hidrocarburos saturados ramificados.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los hidrocarburos saturados ramificados se separan mediante destilación para dar fracciones.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la presión parcial de hidrógeno es de 0,01 – 5 MPa.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la temperatura es de 120-200°C.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el metal se selecciona de platino, paladio, níquel, cobalto e iridio.
- 15 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el tamiz molecular se selecciona de SAPO-11, ZSM-23, ZSM-22 y tamices moleculares mesoporosos integrados con zeolita en el que la fase zeolita se selecciona de zeolitas de tipo de estructura MTT, TON, MTW y BEA.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el portador se selecciona de arcilla, alúmina, sílice y circonia.
- 20 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque las olefinas comprenden monoolefinas.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque las olefinas comprenden olefinas C10-C100.
- 25 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque las olefinas comprenden olefinas C10-C50.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque las olefinas se originan a partir de materias prima biológicas.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque se fabrica aceite de base o componente de aceite de base.
- 30 13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque se fabrica combustible diésel.
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque se fabrica componente para combustible de aviación.

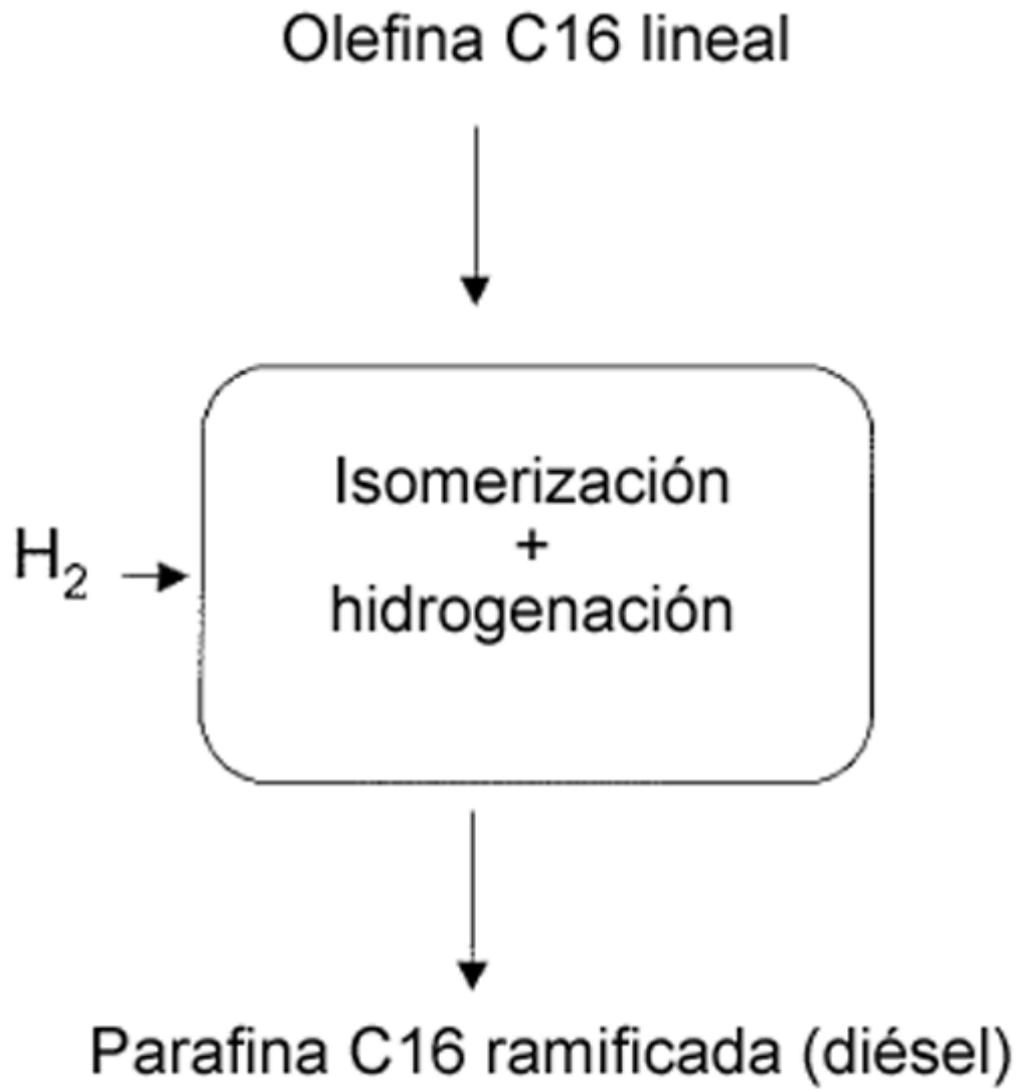


Fig. 1

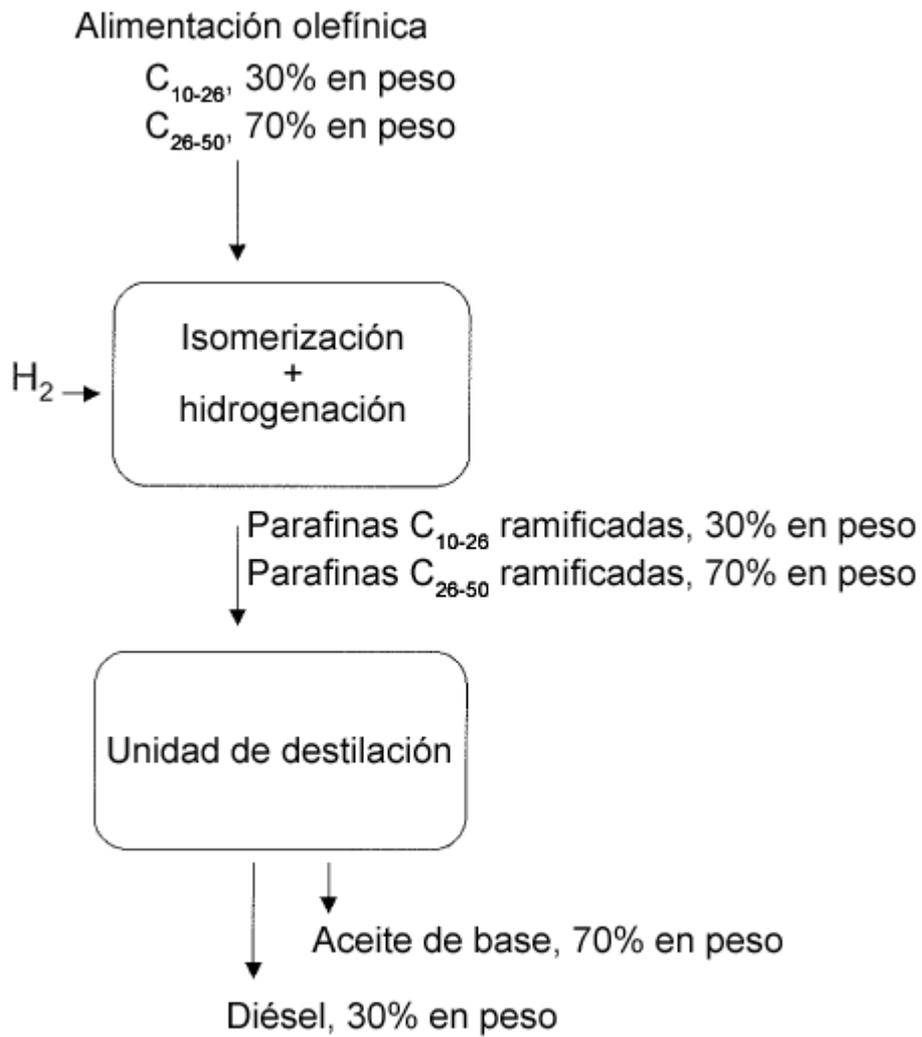


Fig. 2