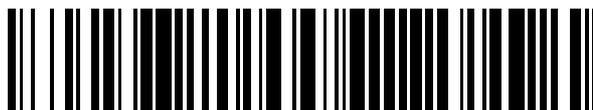


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 887**

51 Int. Cl.:

C07C 1/207	(2006.01)	C10G 9/00	(2006.01)
C07C 11/02	(2006.01)	C10G 9/36	(2006.01)
C10G 11/05	(2006.01)	C10G 11/02	(2006.01)
C10G 45/02	(2006.01)		
C10G 45/06	(2006.01)		
C10G 45/08	(2006.01)		
C07C 11/04	(2006.01)		
C07C 11/06	(2006.01)		
C10G 51/02	(2006.01)		
C10G 3/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2010 PCT/FI2010/050051**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2010 WO10086507**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10735515 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2391595**

54 Título: **Método para producir monómeros olefínicos a partir de bioaceite**

30 Prioridad:

29.01.2009 FI 20095079

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

12.01.2017

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
PL 309 (Kanavaranta 1)
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 596 887 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 producir monómeros olefinicos a partir de bioaceite

La presente invención se refiere a un método para producir monómeros olefinicos para la preparación de un biopolímero.

5 La materia prima convencional para la preparación de poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, comprende petróleo crudo. Las fracciones de hidrocarburos, que contienen alcanos y se obtienen a partir de la destilación fraccionada del petróleo crudo, se han craqueado por vapor a altas temperaturas a alcanos que tienen cadenas más cortas y alquenos, tales como etileno y propileno, que son materiales de partida para la preparación de polietileno y polipropileno.

10 Como alternativa sustitutiva para las materias primas fósiles, se han explorado fuentes de materiales orgánicos renovables para la preparación de polímeros. Se ha sugerido que pueden prepararse polímeros, p.ej., a partir de maíz o azúcar; sin embargo, una desventaja con esto es que la producción de polímeros tiene que competir entonces por las mismas materias primas con la producción de alimentos, cuyos recursos son globalmente limitados. Una fuente ideal de materia prima comprendería madera, siendo sus reservas abundantes y no teniendo uso en la producción de alimentos.

15 El craqueo de un material a base de madera a un líquido con el intervalo de puntos de ebullición de la nafta se describe en la memoria descriptiva de patente WO2008/039756. El material de partida del procedimiento comprende celulosa de desecho o lignina, que se suspende en talloil, que funciona como vehículo líquido. Según la memoria descriptiva, la suspensión se somete a un procedimiento de hidrocrqueo catalítico, estando el metal de su catalizador, tal como Ni y Mo, combinado con un catalizador de zeolita o de sílice alúmina. Como reactores adecuados, la memoria descriptiva menciona reactores de suspensión y de lecho fluidizado, si bien se usa un reactor de autoclave en una realización ilustrativa. Según la memoria descriptiva, el producto se obtiene como vapor, que se condensa a líquido, y cualquier exceso de hidrógeno puede ser hecho circular en el proceso. El exceso de líquido, que contiene el catalizador usado, se limpia y se hace circular a la suspensión que se alimenta al proceso.

20 Como resultado del craqueo, se retira oxígeno del producto y las moléculas se rompen en unas más pequeñas. Los objetos generales de la memoria descriptiva comprenden la producción de combustibles y productos químicos intermedios; también se mencionan monómeros para la producción de plásticos. Sin embargo, todas las descripciones más específicas del uso del producto líquido hidrocrqueado para tales fines faltan en la memoria descriptiva.

30 La memoria descriptiva US-2004/0 230 085 describe la hidroxigenación catalítica de los ácidos grasos del talloil como parte de la producción de un combustible diésel de base biológica. La desoxigenación se efectúa mediante hidrógeno gaseoso en un lecho catalítico, que comprende un catalizador metálico, tal como NiMo o CoMo, y el soporte comprende alúmina y/o sílice. Los óxidos de carbono y diversas impurezas se separan de la mezcla gaseosa generada en la etapa de desoxigenación y el hidrógeno purificado se hace circular de vuelta al proceso. En la segunda etapa del proceso, la fase líquida se somete a isomerización, que hace al producto adecuado para el uso como combustible. Como la etapa de isomerización es sensible a impurezas aromáticas y nafténicas, los ácidos de resina del talloil que pueden generarse en la desoxigenación se retiran del material de partida tan eficazmente como sea posible. En el Ejemplo 1 de la memoria descriptiva, la cantidad de ácidos de resina entre los ácidos grasos fue 1,9%.

40 La memoria descriptiva US-2008/0 154 073 describe un procedimiento similar para la producción de combustible diésel a partir de materia prima biorrenovable, tal como aceite vegetal. Se menciona el talloil como posible materia prima, que contiene ácidos de resina además de ácidos grasos; sin embargo, según los resultados de ensayo, el talloil produjo una considerable porción de fracciones de hidrocarburos más pesadas que el diésel, en contraste con el aceite de soja que se usó también en los ensayos.

45 El documento WO 2009/004181 describe un método para producir olefinas a partir de aceites vegetales.

La memoria descriptiva US-2007/0 135 669 también describe la producción de combustible diésel a partir de materias primas biorrenovables, y observa la presencia no deseada de hidrocarburos insaturados y aromáticos en el producto final. La memoria descriptiva describe como invención un procedimiento en el que los ácidos grasos destilados de talloil son isomerizados primero y, después, desoxigenados en la segunda etapa del procedimiento.

50 El propósito de la presente invención es proporcionar un procedimiento industrialmente útil, que puede usarse para convertir materia prima a base de madera en monómeros olefinicos que son adecuados para la producción de biopolímero. Por tanto, la producción de polímero puede basarse en fuentes de materias primas biológicas renovables. El método según la invención consiste esencialmente en las siguientes etapas:

- se alimenta bioaceite, como se define en la reivindicación 1, y gas hidrógeno a un lecho catalítico;

55 - el aceite es desoxigenado catalíticamente en el lecho por el hidrógeno;

- el flujo que sale del lecho se enfría y se divide en una fase líquida que lleva hidrocarburos y una fase gaseosa; y
- el líquido que lleva hidrocarburos se somete a craqueo por vapor para proporcionar un producto que contiene olefinas para polimerización.

5 El material de aceite de partida está puramente basado en talloil, como se define en la reivindicación 1. Tales mezclas de ácidos pueden ser separadas del talloil bruto por destilación. Los monómeros olefínicos que se obtienen como producto final del procedimiento de la invención pueden ser convertidos en un biopolímero que está basado exclusivamente en la fuente de materia prima renovable.

10 El talloil en la invención se refiere al producto de petróleo que se obtiene no sólo a partir de pino (pinus), sino también a partir de otros árboles de madera blanda, y consiste en ácidos grasos y de resina o sus ésteres.

15 La invención se basa en el hecho de que la hidroxigenación de los ácidos grasos del talloil, que se lleva a cabo por un método conocido como tal, produce una mezcla de hidrocarburos, que puede ser procesada adicionalmente por craqueo por vapor para formar olefinas de bajo peso molecular sin los problemas causados por las bastantes pequeñas fracciones de hidrocarburos aromáticos o alifáticos insaturados o cíclicos. Como el craqueo por vapor comprende tecnología que pertenece a la petroquímica normal, es fácil de implementar el procedimiento según la invención en la práctica.

20 Como el procedimiento según la invención es más insensible a la presencia de dichos componentes que la fabricación de combustible diésel, los ácidos de resina del talloil no necesitan ser separados de los ácidos grasos tan cuidadosamente. Sin embargo, como hay otros usos finales ventajosos para los ácidos de resina, valdría la pena acentuar la composición del material de partida en los ácidos grasos del talloil, ácido oleico y ácido linólico.

La hidroxigenación catalítica actúa liberando oxígeno de los ácidos grasos y formando agua, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. No tiene lugar aún una rotura considerable de las cadenas carbonadas a moléculas más pequeñas. En la invención, explotar un lecho fijo catalítico puede limitarse a la etapa de desoxigenación, y el craqueo a monómeros olefínicos puede llevarse a cabo eficazmente mediante el craqueo por vapor convencional.

25 Una aplicación alternativa de la invención es una donde la desoxigenación en el lecho fluido es seguida de craqueo catalítico para reducir la masa molecular, por lo cual los catalizadores de las etapas de desoxigenación y craqueo son diferentes uno de otro. El craqueo genera hidrocarburos insaturados y libera hidrógeno, con lo que el gas que lleva hidrógeno que sale de ellos es preferiblemente hecho circular de vuelta a la etapa de desoxigenación. En ese caso, es posible incluso que el procedimiento necesite una fuente externa de hidrógeno en la etapa de partida solamente, y funcione simplemente después mediante el hidrógeno hecho circular.

30 Como catalizador del craqueo que tiene lugar en el lecho fijo, pueden usarse catalizadores ácidos, tales como un catalizador de zeolita ácido. Como catalizador de la etapa de desoxigenación, independientemente del posible craqueo catalítico, puede usarse un catalizador metálico, tal como NiMo o CoMo. Estos últimos son reducidos con hidrógeno y tratados con sulfuro de hidrógeno de una manera conocida como tal.

35 Con catalizadores adecuados, la hidroxigenación y un considerable craqueo catalítico pueden tener lugar en el lecho simultáneamente. Tales catalizadores incluye zeolita Y que lleva níquel (NiY-zeolita) o montmorillonita que lleva níquel (NiSMM), que requieren una alta presión de hidrógeno en el reactor. La NiSMM también craquea ácidos de resina; por lo tanto, es particularmente ventajosa para la explotación eficaz de los componentes del talloil.

40 Una temperatura de reacción adecuada en la etapa de hidroxigenación y la posible etapa de craqueo catalítico está dentro de 330-450 °C. A temperaturas más bajas, hay un riesgo de polimerización, y, a temperaturas más altas, de formación de coque ya cuando se alimentan los ácidos grasos al reactor.

Los productos finales obtenidos a partir de craqueo por vapor pueden comprender etileno y propileno, que pueden polimerizarse a polietileno o polipropileno. El etileno puede usarse también para la producción de otros polímeros, tales como poli(tereftalato de etileno).

45 La invención también comprende el hecho de que el bioaceite es procesado como un flujo parcial que es combinado con petróleo bruto, por lo cual un resultado de la polimerización final, correspondientemente, es un polímero híbrido parcialmente de base biológica y parcialmente basado en petróleo bruto. La relación de mezcla de bioaceite y petróleo bruto en el procedimiento de hidroxigenación y craqueo según la invención puede ser así seleccionada libremente.

50 Al principio, la invención se describe con referencia al dibujo adjunto (Fig. 1), que muestra esquemáticamente un aparato destinado a la aplicación de la invención.

Las etapas básicas de los procedimientos de hidroxigenación y craqueo de los ácidos grasos de un bioaceite, tal como talloil, según el dibujo comprenden las etapas 2, 3 de desoxigenación catalítica y craqueo, que tienen lugar en un reactor 1 vertical, y el craqueo por vapor de los hidrocarburos líquidos obtenidos de estas etapas en un

aparato 4 independiente, que corresponde a la tecnología conocida como tal en el campo de la petroquímica. La alimentación 5 de los ácidos grasos del talloil, que son separados por destilación y que pueden incluir 25% de ácidos de resina como máximo, tiene lugar en el extremo superior del reactor 1. Además, el hidrógeno puede ser llevado al extremo superior del reactor 1 mediante una tubería 6. El reactor 1 está lleno de lana de cuarzo, que funciona como material 7 de lecho, y cuyas zonas 2, 3 superpuestas, independientes, comprenden un catalizador de NiMo para desoxigenar los ácidos que se alimentaron y un catalizador de zeolita para romper las cadenas carbonadas. La dirección de flujo de las fases líquida y gaseosa en el reactor 1 es de la parte superior a la parte inferior. Para ajustar las temperaturas de reacción, el reactor 1 está provisto de un calentador 8 eléctrico.

Los productos de reacción calientes que salen a través del extremo inferior del reactor 1 son conducidos a un enfriador 9, y el producto licuado se mueve a través de una tubería 10 a un tanque 11 de separación, que separa la fase 12 acuosa de la fase 13 oleosa. La fase 13 oleosa, cuyo componente principal comprende típicamente hidrocarburos alifáticos saturados y que puede contener también diversas cantidades de hidrocarburos cíclicos y aromáticos, hidrocarburos insaturados y alcoholes grasos, se mueve al craqueo 4 por vapor, en donde tiene lugar el craqueo a olefinas 14 de bajo peso molecular a través de varias etapas intermedias. Las olefinas se usan como materiales de partida de la producción de biopolímeros, tales como polietileno o polipropileno.

El gas, que no es condensado en el enfriador 9 y que contiene hidrógeno, óxidos de carbono, posiblemente hidrocarburos de bajo peso molecular y otras impurezas, se mueve a un purificador 15, que separa el hidrógeno de los otros componentes del gas. El hidrógeno puro se hace circular a través de una tubería 16 de vuelta al extremo superior del reactor 1 para constituir el gas de desoxigenación, y los óxidos de carbono y otras impurezas 17 son retirados del proceso.

Una implementación simplificada del procedimiento según la invención comprende el hecho de que el catalizador 3 de zeolita en el reactor 1 y, junto con eso, el craqueo catalítico es omitido. En ese caso, la circulación 16 del hidrógeno puede ser omitida también debido a la pequeña cantidad o ausencia de hidrógeno que sale del reactor. En otros aspectos, el aparato y el flujo de proceso son como se ilustran en el dibujo.

Ejemplos

Los ensayos 1-6 de ejemplo, que comprenden la hidroxigenación (HDO) y/o craqueo catalítico (CC), se llevaron a cabo en un principio por lotes como un flujo a través del reactor sin hacer circular la fase gaseosa. Las fases líquida y gaseosa obtenidas del reactor se analizaron. En el procedimiento según la invención, el craqueo por vapor posterior de la fase líquida orgánica no se llevó a cabo, ya que esta tecnología es bien conocida por los expertos en la técnica y, en base a los análisis, la aplicabilidad del líquido al craqueo por vapor era obvia.

Se introdujo 1 g de catalizador de zeolita para craqueo (ZSM-5) en la tubería del reactor vertical dentro de un horno eléctrico y, por encima de la misma, 3 g de un catalizador de desulfuración/desoxidación (NiMo con óxido de aluminio). El catalizador de NiMo se presulfuró transportando, a través de la tubería del reactor que estaba llena de catalizadores, un flujo de hidrógeno que llevaba sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 393 °C durante cinco horas.

La temperatura de la tubería del reactor se ajustó a 360 °C y se condujo gas hidrógeno a través de ahí a 3,1-3,2 MPa (31-32 bar) de la parte superior a la parte inferior. El flujo de hidrógeno en el reactor se ajustó a aproximadamente 0,9 g/h. Cuando los flujos y temperaturas se hubieron hecho uniformes, se inició el bombeo de un destilado de talloil a la tubería del reactor además de hidrógeno, destilado que contenía algunos ácidos de resina además de los ácidos grasos. El destilado de talloil se alimentó a la tubería del reactor desde arriba, corriente abajo con el flujo de hidrógeno. La velocidad de alimentación del destilado de talloil se ajustó a 6-9 g/h. Así, la WHSV (Velocidad Espacial Horaria Ponderal) con respecto al catalizador de NiMo fue 2,0-3,0 1/h.

El flujo de líquido/gas que salió del extremo inferior del reactor se condujo a una bandeja colectora presurizada, que estaba enfriada con agua fría. Todos los contenidos líquidos de la bandeja colectora se recuperaron a intervalos de una hora. El flujo de gas que salió de la bandeja colectora se condujo al exterior mediante una válvula de descompresión. La composición del flujo de gas se midió a intervalos de una hora mediante un analizador en línea, y el reactor funcionó durante un total de 10 horas.

En el tiempo de funcionamiento de ocho horas, por el cual el reactor estuvo completamente equilibrado, se recuperó aproximadamente 83% de producto líquido de la cantidad de destilado de talloil que se alimentó. El producto líquido comprendía una fase orgánica y agua separada. El producto líquido contenía un total de 61% de hidrocarburos de la cantidad de la fase orgánica. La composición aproximada de la fase orgánica comprendía: 6% de hidrocarburos aromáticos, 42% de hidrocarburos saturados, un total de 10% de hidrocarburos alifáticos insaturados y alcoholes grasos y 3% de hidrocarburos cíclicos. El 70% de los hidrocarburos saturados comprendía heptadecanos y octadecanos. El flujo de gas que salió del reactor contenía 10% de los productos de reacción de la cantidad de destilado de talloil que se alimentó. Los productos de reacción del flujo de gas fueron: 16% de monóxido de carbono, 23% de dióxido de carbono, un total de 2% de hidrocarburos C1 y C2, 21% de hidrocarburos C3, 28% de hidrocarburos C4 y un total de 9% de hidrocarburos más pesados.

ES 2 596 887 T3

El balance de masas medido en el ensayo se ajustó bastante bien. Los flujos de masa medidos que salieron comprendieron un total de 92% de todos los flujos alimentados al reactor.

5 Los resultados de los ensayos 1-6 se muestran en la siguiente tabla. La alimentación de los Ensayos 1-4 comprendió una fracción de ácidos grasos destilada de talloil (TOFA), que contenía 2-5% de ácidos grasos, la del Ensayo 5 comprendía talloil destilado (DTO), que contenía aproximadamente 25% de ácidos de resina, y la del Ensayo 6 comprendía talloil bruto (CTO), que contenía una mayor cantidad de ácidos de resina.

Los catalizadores para la etapa de hidrodeshidrogenación (HDO) y la etapa de craqueo catalítico (CC) se muestran por separado.

10 La ausencia de hidrocarburos saturados en el Ensayo 4, que comprendía la etapa CC solamente, muestra un avance excesivo del craqueo y, por tanto, la importancia de la etapa HDO. Los ensayos 5 y 6 muestran que los ácidos de resina del material de partida aumentan la porción de aromáticos; en el Ensayo 6, hasta un nivel desfavorablemente alto.

Tabla 1

Ensayo	1	2	3	4	5	6
Alimentación	TOFA	TOFA	TOFA	TOFA	DTO	CTO
Catalizador	3	3	3		3	3
9 HDO						
	2	1		2	1	
9 CC						
Temperatura	373	369	363	351	368	360
C	3,5	2,0	2,3		2,0	2,1
WSHV	5,2	5,8		3,2	6,0	
1/h con respecto al catalizador HDO	0,07	0,15	0,20	0,16	0,16	0,20
1/h con respecto al catalizador CC						
Hidrógeno/alimentación p/p						
Producto líquido, hidrocarburos						
líquida Rendimiento aproximado, % de la alimentación	105	83	99	80	84	85
Composición, % de la fase orgánica:						
Aromáticos	21	6	4	9	22	29
Saturados	30	42	62	0	18	24
Alifáticos insaturados /						
alcoholes grasos	8	10	6	6	1	2
Cíclicos	6	3	1	8	8	7
Hidrocarburos en total	65	61	73	24	50	60

ES 2 596 887 T3

Ensayo	1	2	3	4	5	6
Producto gaseoso, óxidos de carbono, hidrocarburos C1-C6						
alimentación Rendimiento aproximado, % de la		10	2	11	17	5
Composición,						
% de los productos de reacción gaseosos:						
CO		16	0	18	12	34
CO ₂		23	84	26	20	45
C1 + C2		2	8	3	3	10
C3		21	0	26	29	3
C4		28	0	21	28	0
C5		8	0	4	6	3
C6		1	0	0	0	0
AcH		2	0	1	1	0
Balance de masas						
total Flujos salientes, % de la alimentación		92	96	88	97	84

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir monómeros olefínicos para la producción de un polímero, caracterizado por las siguientes etapas:
- 5 - se alimentan bioaceite, que consiste en 75 a 98% en peso de ácidos grasos de talloil y 2 a 25% en peso de ácidos de resina de talloil, y gas hidrógeno a un lecho (7) de catalizador;
 - el aceite es desoxigenado catalíticamente por el hidrógeno en el lecho (7);
 - el flujo que sale del lecho (7) se enfría y se divide en una fase (10) líquida que lleva hidrocarburos y una fase gaseosa; y
 - 10 - el líquido (13) que lleva hidrocarburos se somete a craqueo (4) por vapor para formar un producto que contiene olefinas para polimerización.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador de desoxigenación es metálico, tal como un catalizador de NiMo o un catalizador de CoMo.
3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el lecho de catalizador es un lecho (7) fijo formado por material de lecho fijo.
- 15 4. Un método según la reivindicación 3, caracterizado por que, en el lecho (7) fijo, la desoxigenación (2) es seguida de un craqueo (3) catalítico para reducir la masa molecular, siendo los catalizadores de las etapas de desoxigenación y de craqueo diferentes uno del otro.
5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado por que el catalizador de la etapa de craqueo es ácido, tal como un catalizador de zeolita ácido.
- 20 6. Un método según la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que los catalizadores de las etapas de desoxigenación y de craqueo (2, 3) están situados sucesivamente y separados en el lecho (7) fijo formado por el material de lecho.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de la etapa de desoxigenación y/o de craqueo es un silicato que lleva níquel, tal como montmorillonita sustituida con níquel.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los flujos en el lecho (7) 25 van de la parte superior a la parte inferior.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fase (16) gaseosa que lleva hidrógeno que es separada de la fase (10) líquida se hace circular de vuelta para constituir el gas de alimentación de la etapa (2) de desoxigenación.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agua (12) es 30 separada de la fase (10) líquida antes de alimentar el líquido (13) que lleva hidrocarburos al craqueo (4) por vapor.
11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fase (10, 13) líquida que contiene hidrocarburos contiene hidrocarburos que están en el intervalo de ebullición de la nafta.
12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el bioaceite, que se 35 alimenta al lecho (7), tiene un contenido de al menos 75% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, de ácido oleico y ácido linólico.
13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se producen etileno y/o propileno por el craqueo (4) por vapor.

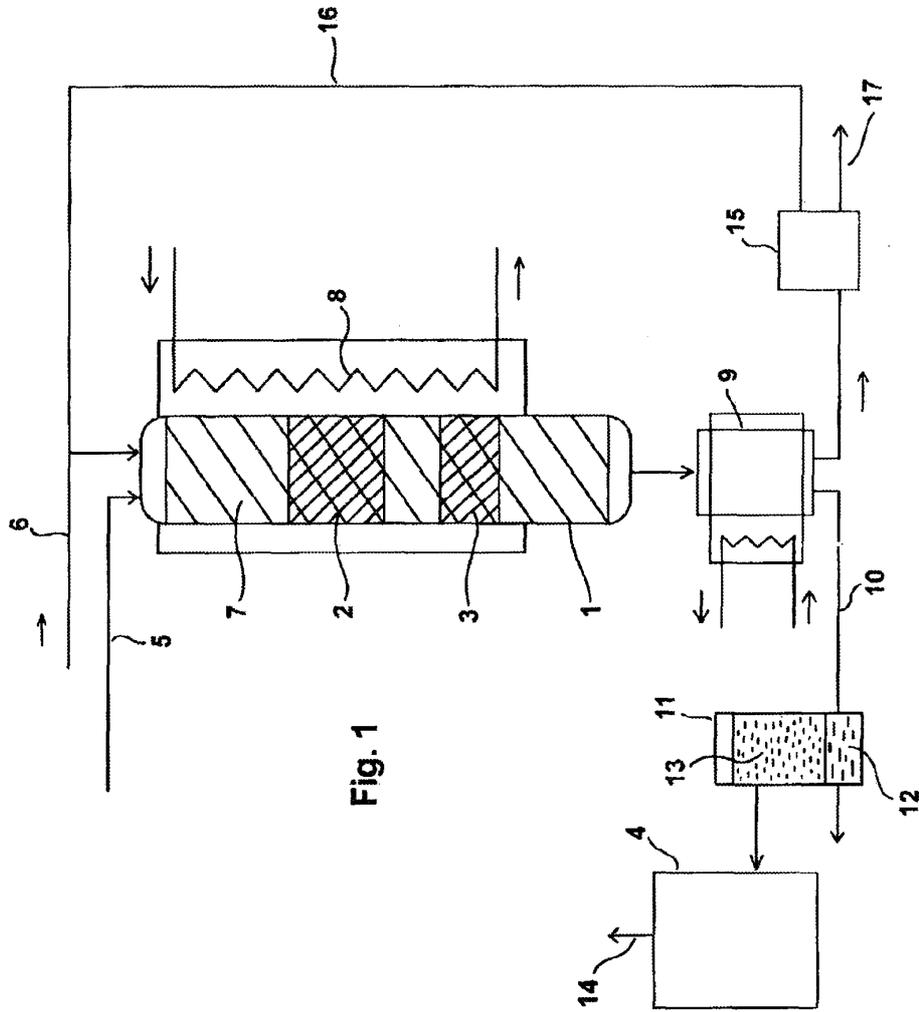


Fig. 1