

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 663**

51 Int. Cl.:

C10G 1/00	(2006.01)
C10G 1/08	(2006.01)
C10G 3/00	(2006.01)
C10G 11/02	(2006.01)
C11B 3/02	(2006.01)
C11B 1/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2006 E 06010216 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 1724325**

54 Título: **Procedimiento para la conversión continua o parcialmente continua de materias primas y sustancias de desecho que contienen grasa o aceite en mezclas con alto porcentaje de hidrocarburos**

30 Prioridad:
18.05.2005 DE 102005023601

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2018

73 Titular/es:
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:
**HEIL, VOLKER;
JELEN, ERICH;
KELDENICH, KAI y
UNGER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 657 663 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión continua o parcialmente continua de materias primas y sustancias de desecho que contienen grasa o aceite en mezclas con alto porcentaje de hidrocarburos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la transformación continua o parcialmente continua de grasas/aceites de desecho en mezclas con alto porcentaje de hidrocarburos, que pueden utilizarse como materiales reutilizables, por ejemplo combustibles o carburantes. Con ello, el procedimiento pone a disposición no solo el aprovechamiento de materiales viejos, sino que evita también que estos tengan que eliminarse de manera costosa.

10 Existe una gran demanda en cuanto a proporcionar procedimientos nuevos, sencillos, que conduzcan a productos que pueden procesarse adicionalmente sin problemas o que pueden utilizarse directamente a partir de grasas y/o aceites ya existentes y que por ejemplo no permitan que se pierda el contenido calórico de las grasas o aceites.

15 El documento US 1.991.955 da a conocer un procedimiento para la disociación catalítica de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos superiores en presencia de amoníaco o alquilaminas. A este respecto, como catalizador se indica un catalizador de deshidrogenación, concretamente carbón activo, cuya superficie está recubierta con un óxido de metal.

20 El documento US 1.960.951 describe un procedimiento para la transformación catalítica de aceites vegetales entre otros para obtener productos más volátiles. Como catalizador se utiliza carbón activo. En este procedimiento, el aceite que debe transformarse se pone a presión con ayuda de un compresor de presión atmosférica; el paso a través del lecho de carbón activo calentado tiene lugar a presión. A este respecto tiene lugar una especie de "craqueo", al menos en el caso de aceites vegetales, tal como aceite de cacahuete.

25 El documento DE 103 27 059 A1 describe un procedimiento de tipo genérico, en el que un material de partida que contiene grasa o aceite o que contiene ácido graso se pone en contacto a una temperatura de 150-850 °C en ausencia de oxígeno en un reactor con un lecho fijo de carbón activo. A este respecto, las grasas se disocian y los ácidos grasos se descarboxilan y se descomponen para dar hidrocarburos de cadena más corta.

30 En estos procedimientos resulta desventajoso que solo pueden realizarse de manera continua con un gran esfuerzo.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de superar las desventajas del estado de la técnica e indicar un procedimiento continuo más económico, con el que puedan transformarse materiales viejos o materias primas con un alto contenido de grasa y/o aceite en un producto con un alto contenido de hidrocarburos.

35 Este objetivo se alcanza mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes enseñan perfeccionamientos ventajosos. Según la invención, un material de partida que contiene grasa y/o aceite y/o que contiene ácido graso, que consiste de manera preferible esencialmente en grasa o aceite, se pone en contacto a una temperatura de 150-850 °C, en ausencia de oxígeno y en presencia de agua y/o un material que libera agua en un reactor de conversión, que contiene carbón activo, con carbón activo, de modo que se produce una mezcla de gases de producto que contiene hidrocarburos. A este respecto se selecciona un reactor, que permite un control del proceso continuo o parcialmente continuo.

45 A este respecto, las grasas se disocian y los ácidos grasos se descarboxilan y se degradan para dar hidrocarburos de cadena más corta. La corriente de gases de producto (contiene por regla general hidrocarburos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y gas inerte y según el material de partida dado el caso componentes adicionales), siempre que sea razonable, se lleva hasta condensación y dado el caso se separa en la paleta de productos deseada; los componentes fácilmente volátiles pueden aprovecharse energéticamente tras la separación de los componentes restantes para calentar el reactor, de modo que la reacción discurre de manera energéticamente autárquica en el funcionamiento normal. Además, el porcentaje no combustible (CO₂, N₂) de la corriente de gases de producto puede recircularse adicional o alternativamente para la inertización adicional del reactor. La mezcla de productos obtenida con el procedimiento según la invención es esencialmente una mezcla de hidrocarburos, que puede usarse tanto como carburante regenerativo (por ejemplo "biogasolina de aviación") como tras la separación correspondiente como sustancia básica química (productos químicos básicos, disolventes) o en otros campos de la industria química. A este respecto, dado el caso también puede reutilizarse directamente en proximidad temporal o espacial a su producción, por ejemplo mediante la disposición del reactor de conversión en combinación con un motor de combustión para la generación de energía (por ejemplo en motores de vehículos).

60 Sorprendentemente se ha mostrado que solo mediante la adición de agua o (en las condiciones que predominan en el reactor de conversión) materiales que liberan agua es posible un funcionamiento continuo del procedimiento. Según la invención se ha reconocido que en los modos de funcionamiento discontinuos así como al iniciar operaciones continuas habitualmente no es necesaria ninguna adición de agua; probablemente está disponible (según el pretratamiento) una cierta cantidad de agua unida en el carbón activo. Sin embargo, para los modos de funcionamiento continuos es necesaria la adición de agua.

65

La adición de agua tiene la ventaja de que también en el caso de un procedimiento continuo la conversión (y con ello el rendimiento de gases de producto) se mantiene constante. Si no se añade suficiente agua, entonces dado el caso pueden producirse incluso operaciones de coquización. A este respecto, por falta de disponibilidad de agua pueden coquizarse los triglicéridos no hidrolizables, es decir liberar carbono elemental con separación de gases, que se deposita sobre la superficie de catalizador externa e interna y puede conducir allí al envejecimiento y a la inactivación del catalizador. Por tanto, el procedimiento según la invención presenta también la ventaja de que solo tiene lugar un envejecimiento de catalizador retardado.

Si el agua se introduce en forma de vapor en el reactor de conversión, entonces esto tiene la ventaja adicional de que puede contribuir al mismo tiempo al calentamiento del reactor de conversión, lo que es especialmente ventajoso para la incorporación en instalaciones interconectadas, dado que en este caso el vapor de otras instalaciones puede usarse de manera eficiente. El procedimiento según la invención se realiza de tal manera que con respecto a los materiales de partida que deben convertirse están presentes al menos 2 equivalentes molares de agua (en forma libre o en forma de sustancias que liberan agua). A este respecto, de manera especialmente preferible o bien no se supera una cantidad de 10 equivalentes molares de agua (con respecto a los materiales de partida que deben convertirse) o bien se utiliza como máximo una cantidad de agua, cuyo volumen no supera 0,4 veces el volumen de la corriente de gas inerte (calculada libre de agua) (la condición de referencia para las corrientes volumétricas dependientes de la temperatura es a su vez la temperatura de reacción). En el caso de que (tal como se describe más adelante) se consume adicionalmente agua como pareja de reacción para reacciones de desplazamiento con CO, la cantidad de agua que debe utilizarse como máximo preferida o especialmente preferida mencionada anteriormente aumenta la cantidad correspondiente.

La adición de agua puede producirse por ejemplo mediante la introducción de una corriente de agua o de vapor en la cámara de reacción, en la que se encuentra el carbón activo, mediante la adición de agua o vapor a la sustancia de partida de la reacción o mediante la adición de agua o vapor a la corriente de gas inerte. En lugar de agua también pueden utilizarse corrientes de sustancias que contienen agua así como sustancias, que disocian o liberan agua en dichas condiciones de reacción. Por ejemplo es concebible añadir sustancias, que en primer lugar disocian agua y luego se transforman por medio del carbón activo en hidrocarburos (por ejemplo compuestos orgánicos con un alto porcentaje de grupos OH vecinales, como por ejemplo glicerina). De manera muy general, según la invención, por un material que libera agua debe entenderse una sustancia o una mezcla de sustancias, que o bien contiene agua unida, que se libera en condiciones adecuadas (por ejemplo mediante temperaturas elevadas), o bien en la que por medio de una reacción química (que se desencadena por ejemplo por temperaturas elevadas), por ejemplo una reacción de condensación, se forma agua.

Para conseguir un aprovechamiento continuo de las instalaciones con composiciones de sustancias de partida lo más constantes posibles, puede resultar ventajoso, por ejemplo, utilizar mezclas de grasas/aceites y glicerina o sustancias que contienen glicerina (por ejemplo agua glicerínica de la producción de biodiésel) como mezcla que contiene agua o que libera agua. Que la corriente de glicerina pueda contener ciertos porcentajes de agua, dado que se desea agua en la fase gaseosa del reactor, es especialmente ventajoso en este caso desde el punto de vista del aprovechamiento de glicerina. Esto restringe claramente los costes de preparación de la glicerina, dado que precisamente la separación de los últimos porcentajes de agua es muy costosa.

Como mezcla que contiene agua también pueden utilizarse soluciones de sustancias residuales básicas o mezclas. Mediante la adición de componentes básicos se favorece la disociación de grasas. Mediante componentes, que presentan un grupo hidroxilo, como por ejemplo NaOH, KOH o alcoholes, tiene lugar una hidrólisis básica (saponificación) de las grasas. Por tanto, en el sentido de esta invención por un componente básico se entiende en particular cada compuesto químico o cada mezcla, con el/la que también es posible la saponificación o esterificación de grasas sin la adición de un catalizador.

Por tanto, también resulta ventajosa la adición de componentes básicos que no se encuentran en forma de una solución o como líquido así como el uso de carbones activos básicos o funcionalizados básicamente. Esto puede producirse por ejemplo mediante la impregnación del catalizador con componentes básicos que no se evaporan (a la temperatura operativa máxima del procedimiento según la invención), tales como NaOH o KOH, y el secado posterior (antes de la utilización en el reactor o antes del inicio de la reacción de conversión). Debido a su alto punto de ebullición se impide una evaporación de los componentes básicos.

Por lo demás puede resultar ventajosa la adición de componentes básicos, que presentan un grupo hidroxilo y se encuentran en forma de gas en las condiciones de reacción (por ejemplo alcoholes). Estos pueden llegar también de la fase gaseosa a la superficie de catalizador interna y reaccionar allí con las grasas utilizadas. El suministro de los componentes básicos que contienen grupos hidroxilo al reactor de conversión puede producirse con cualquier corriente de sustancias (grasas, corriente de gas inerte) o también con un suministro independiente. Dado el caso puede ser razonable también una impregnación del carbón activo con estas sustancias, para conseguir ya al principio de la reacción una buena conversión. Sin embargo, los componentes básicos que contienen grupos hidroxilo en forma de gas se evaporarán, de modo que tienen que seguir suministrándose constantemente.

El procedimiento continuo o parcialmente continuo según la invención tiene además la ventaja de que es posible un

control del procedimiento más económico. En la realización "continua" de un procedimiento, tal como se describe en el documento DE 103 27 059 A1, con la limitación a un lecho fijo como reactor, un control de la reacción continuo con respecto a las sustancias utilizadas que deben convertirse está limitado por la duración del catalizador, siempre que no se recurra a un sistema de múltiples cámaras que se hace funcionar cíclicamente. Sin embargo, este último es muy complejo, dado que en el presente caso se usa un reactor térmico-catalítico y dado que para cada ciclo de cambio de catalizador tienen que reducirse en primer lugar tanto la temperatura como la inertización en la cámara de reacción correspondiente y finalmente volver a establecerse.

El campo de aplicación de la técnica de eliminación del procedimiento según la invención se encuentra en la conversión de grasas y aceites, en particular grasas viejas y usadas, así como grasas generadas artificialmente o modificadas y sustancias afines (tales como contenidos de separadores, residuos de mataderos o plantas de reconversión de residuos animales) para dar un material reutilizable. El campo de aplicación orientado a la producción se basa en que en el caso de este material reutilizable se trata de mezclas de hidrocarburos, que se usan tanto como carburantes regenerativos (por ejemplo como "biogasolina de aviación" o "biocombustible diésel") como tras la separación correspondiente como sustancias básicas químicas (productos químicos básicos, disolventes).

Es decir, con la presente invención pueden suministrarse por un lado grandes cantidades de grasas de desecho a una reutilización de sustancias muy eficiente y dado el caso también a un aprovechamiento térmico. Por otro lado se obtienen carburantes "renovables", es decir el procedimiento según la invención representa una manera con la que puede aumentarse el porcentaje de fuentes de energía regenerativas.

Como sustancia utilizada se tienen en cuenta grasas y aceites (en particular grasas y aceites viejos) y ácidos grasos biogénicos y/o generados artificialmente ("antropogénicos") así como sustancias afines, en particular grasas viejas y usadas así como grasas nativas, generadas artificialmente o modificadas así como contenidos de separadores que contienen grasa o hidrocarburos de separadores industriales, municipales y comerciales, restos de mataderos o plantas de reconversión de residuos animales, entre ellos también por ejemplo grasas de freír naturales o artificiales usadas y similares. Las grasas alimenticias usadas pueden presentar de manera natural en función de su uso residuos sólidos. Los recolectores de grasas comerciales realizan antes de la transferencia por regla general una limpieza mecánica (filtración). Para garantizar que las partículas todavía presentes posiblemente a pesar de ello no conducen a una obstrucción del dispositivo de alimentación, es recomendable liberar el material de partida antes de la conversión mediante una limpieza mecánica de componentes extraños sólidos, lo que puede tener lugar por ejemplo en la boca de llenado del reactor, en el que debe tener lugar la conversión. De manera especialmente preferible se utilizan materiales de partida según la invención, que contienen al menos el 65 % en peso de triglicéridos.

Como materiales de partida también son adecuadas sustancias residuales, que además de grasas y/o ácidos grasos y/o aceites también contienen (otras) sustancias con grupos carbonilo y/o carboxilo y/o sustancias similares a las mismas desde el punto de vista de la reactividad química. En este caso pueden mencionarse en particular ésteres, fragmentos de ésteres, fenoles, polifenoles, polioles y éteres. Si en la cámara de reacción, además de agua, también está presente una concentración de CO aumentada, entonces el CO puede reaccionar con agua en exceso en la reacción de desplazamiento de CO para dar CO₂ e hidrógeno. Mediante el hidrógeno que se produce a este respecto puede tener lugar la hidrogenación de estas sustancias para dar hidrocarburos.

Como reactor de conversión (reactor) puede utilizarse un horno cualquiera, que pueda calentarse de manera adecuada, que permita un funcionamiento continuo o parcialmente continuo. Por un funcionamiento continuo o parcialmente continuo debe entenderse en este caso que el suministro de materiales de partida tiene lugar de manera continua o parcialmente continua. En cuanto a un reactor que puede hacerse funcionar de manera continua o parcialmente continua de este tipo pueden utilizarse, además de los reactores de lecho fijo de cualquier tipo constructivo, en particular lechos móviles, reactores de lecho turbulento estacionarios y circulantes (incluyendo mezcladoras de chorro), generadores de parrilla giratoria, hornos de cuba, hornos de pisos o reactores tubulares rotatorios. Estos posibilitan un cambio continuo o por lotes del catalizador durante el funcionamiento del reactor, es decir sin enfriamiento. Esto resulta ventajoso, dado que también los aditivos de reacción materiales según la invención solo prolongan la duración del catalizador, pero no pueden extenderla hasta el infinito. Estas medidas aumentan no solo la eficiencia energética y las horas de funcionamiento anuales que pueden conseguirse, sino que aumentan también la duración del reactor.

El carbón activo puede estar dispuesto en el reactor de cualquier manera, de modo que el gas que contiene las sustancias que deben convertirse pase a través del mismo o por encima del mismo. Las sustancias que deben convertirse se introducen en la mayoría de los casos en forma líquida, gaseosa o de vapor en el reactor de conversión. Para ello, pueden precalentarse parcialmente ya antes de su introducción en el reactor o si no también ya una vez dentro del mismo antes del contacto con el carbón activo o llevarse ya hasta la temperatura de reacción. Alternativamente, siempre que sean líquidas, pueden aplicarse también frías sobre el carbón activo que presenta la temperatura de reacción necesaria o introducirse en el reactor. El contacto con el carbón activo puede tener lugar de cualquier manera adecuada, por ejemplo mediante la pulverización de material de partida líquido, frío o calentado, o porque se conduce una corriente de gas con sustancias de partida en forma de gas o en forma de vapor a través del

lecho. Sin embargo, en algunos casos podrá verterse también la grasa sólida directamente sobre el carbón activo activado o al interior del reactor.

5 Para inertizar la cámara del reactor, esta debe lavarse previamente con un gas inerte tal como nitrógeno. Si las sustancias que deben convertirse se introducen ya en forma de gas en el reactor, es apropiado incluirlas en una corriente de gas de gas inerte y transferirlas con esta al reactor. En lugar de esto, el gas inerte también puede conducirse por separado al reactor. La inertización de la cámara de reactor es necesaria, dado que de lo contrario el carbón se quemaría a altas temperaturas. Además, las grasas se descomponen al aire a temperaturas correspondientemente elevadas con formación de acroleína (producto de degradación de la glicerina) y de un residuo de tipo carbón, en lugar de convertirse tal como se desea en hidrocarburos y similares tal como se mencionó anteriormente. Es decir, por un gas inerte en el sentido de esta invención debe entenderse un "gas de inertización" o un gas para el desplazamiento de oxígeno, que conduciría a una combustión inmediata de los productos y sustancias de partida y por tanto ya por motivos de seguridad tiene que mantenerse alejado del sistema de reacción. A este respecto, puede suceder que este gas pueda reaccionar por ejemplo con el carbón activo según la composición.

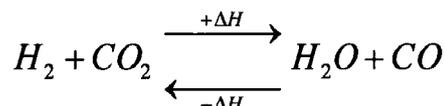
15 Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza a una presión de entre 0,2 y 2,0 bar abs., de manera especialmente preferible entre 0,5 y 1,5 bar abs. En general resulta ventajosa una cierta diferencia de presión, para superar las resistencias de flujo en el reactor, y por motivos de seguridad es razonable o bien una sobrepresión o bien una subpresión al menos ligera.

20 Bajo la acción catalítica del carbón activo, las grasas se disocian a partir de aproximadamente 150 °C a 280 °C en una atmósfera inerte; los ácidos grasos se descarboxilan y se degradan para dar hidrocarburos de cadena más corta.

25 El intervalo de temperatura de activación indicado anteriormente se extiende por un intervalo relativamente grande, porque depende del carbón activo utilizado realmente. En casos muy especiales, la temperatura de activación también puede encontrarse fuera de este intervalo. Diversos carbonos activos se diferencian mucho con respecto a las temperaturas iniciales, a las que puede observarse el inicio de la reacción de conversión. Los carbonos activos pueden obtenerse a partir de carbón vegetal, lignito y hulla, pero también a partir de huesos o cáscaras de frutos (por ejemplo aceituna, coco), turba o polímeros generados artificialmente, tales como resinas de intercambio iónico usadas o similares. Tanto la procedencia como la preparación y activación (pirólisis, activación por vapor de agua o por productos químicos, el tipo de aglutinante utilizado, el tipo de molienda, la compoundización), e incluso la cantidad utilizada contribuyen a las propiedades específicas de los diferentes carbonos activos.

30 Por consiguiente, naturalmente la temperatura óptima para las reacciones que transcurren dentro del espectro de temperaturas mencionado anteriormente depende igualmente de la naturaleza del carbón activo seleccionado. Mediante la elección de la temperatura concreta puede influirse también en el espectro de productos. Las temperaturas bajas conducen en general a un menor rendimiento de hidrocarburos y proporcionan relativamente mucho monóxido de carbono y dióxido de carbono, que podría proceder de las reacciones de descarboxilación. Además, a temperaturas bajas se produce relativamente mucho propeno, con respecto a los otros hidrocarburos gaseosos a temperatura ambiente, lo que apunta a una disociación de la glicerina desde las grasas y su transformación en sus productos derivados acroleína y propeno, mientras que el porcentaje de propeno a temperaturas mayores disminuye relativamente a favor de los alcanos C₁-C₄. Además, a temperaturas mayores puede observarse una fuerte caída (hasta aproximadamente el 50 %) del porcentaje de la fracción C₁₅ y de la fracción C₁₇ (productos de descarboxilación del ácido palmítico y esteárico) a favor de hidrocarburos inferiores así como la formación de más hidrógeno. Es destacable que el carbón no alcanza su actividad óptima hasta una fase de puesta en marcha.

35 40 45 50 Si además de agua o sustancias que disocian agua se permite también una concentración de CO elevada en las corrientes de sustancias suministradas a la cámara de reacción, entonces el CO puede reaccionar con el agua presente en la reacción de desplazamiento de CO para dar CO₂ e hidrógeno:



55 Ventajosamente, esta reacción de desplazamiento se lleva a cabo en presencia de CuO (dado el caso soportado), ZnO o catalizadores de reacción de desplazamiento que pueden obtenerse comercialmente a temperaturas por debajo de los 350 °C. Resulta especialmente ventajoso realizar esta reacción antes de la entrada en el reactor (por ejemplo en un reactor de desplazamiento dispuesto aguas arriba) o dentro del reactor antes del contacto del catalizador de carbón activo (por ejemplo en una zona de reacción dispuesta aguas arriba con una regulación de temperatura propia). El hidrógeno que se produce en esta reacción de desplazamiento de CO puede promover, por ejemplo, la hidrogenación de la acroleína que se produce de manera intermedia para dar propeno; también pueden hidrogenarse así otros compuestos que contienen grupos carbonilo o fenol para dar hidrocarburos. Esta

hidrogenación se favorece mediante catalizadores. Como catalizador puede funcionar también el carbón activo presente en el reactor. Un aumento de la actividad catalítica puede conseguirse con ayuda de catalizadores de metales nobles, en particular platino. Ventajosamente estos se disponen previamente dopados sobre carbón activo. El propeno obtenido mediante este proceso puede separarse opcionalmente de la corriente de gases de producto y utilizarse como producto químico básico para etapas de reformación adicionales. Si en lugar de propeno se desea acroleína como material reutilizable que debe separarse, entonces esto puede conseguirse mediante la inhibición de la reacción de hidrogenación descrita anteriormente. Para ello pueden mantenerse por ejemplo las concentraciones de agua y CO reducidas (en cuanto al agua preferiblemente tan reducida, que solo estén presentes en la cámara de reacción los equivalentes molares de agua que deben utilizarse de manera especialmente preferible según la invención mencionados anteriormente), la concentración de CO₂ alta y la temperatura por encima de los 350 °C. La reacción de desplazamiento de CO conduce entonces a la reacción exhaustiva del H₂ que se produce dado el caso en la cámara de reacción, con lo que se impide la reacción adicional de la acroleína para dar propeno.

El dióxido de carbono y el vapor de agua se utilizan habitualmente a temperaturas por encima de los 800 °C (H₂O) o a aproximadamente 900 °C (CO₂) como agentes de activación en la producción de carbón activo, en la que oxidan carbono de la matriz (es decir la estructura de carbono unidad entre sí de manera firme) del producto primario de carbón activo según $H_2O+C \rightarrow CO+H_2$; $2 H_2O+C \rightarrow CO_2 + 2H_2$, o $CO_2 +C \rightarrow 2 CO$ (véase Hartmut von Kienle, Erich Bäder, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Enke-Verlag, 1980). Los tiempos de reacción típicos se encuentran en este caso en el intervalo de algunas horas. Sin embargo, el procedimiento según la invención tiene como objetivo duraciones considerablemente más largas de los catalizadores de carbón activo. En el caso de tiempos de reacción de días, semanas o meses, dichas reacciones a temperaturas claramente por debajo de los 800 °C también pueden conducir a conversiones de reacción considerables.

Sin embargo, según la invención, la oxidación de carbono con agua y/o CO₂ controlada también puede aprovecharse de manera dirigida, para contrarrestar un envejecimiento del catalizador. Las impurezas que contienen carbono introducidas en la cámara de reacción (así como en reacciones paralelas también grasas y componentes de grasa) se coquizan parcialmente, es decir se transforman en carbono elemental con la formación de componentes gaseosos. Este se deposita en las superficies de catalizador externas e internas, reduce el volumen de poros y conduce al envejecimiento del catalizador. El ajuste de temperaturas y concentraciones (preferiblemente al menos el 5 % en volumen de gases de activación (CO₂, H₂O) en la fase gaseosa), a las que esta coquización se compensa mediante la reacción exhaustiva controlada con H₂O y CO₂, puede contrarrestar de manera continua este envejecimiento del catalizador. A este respecto, en la misma medida en la que se deposita carbono, se pasa carbono mediante reacciones de activación del cuerpo de carbón activo a la fase gaseosa, de modo que la estructura de poros del catalizador se mantiene a largo plazo y se posibilita una duración del catalizador larga. Alternativamente, el procedimiento según la invención puede realizarse de tal manera que se alternan modos de funcionamiento con temperatura baja (por ejemplo para conseguir espectros de productos definidos) y con temperatura alta, por ejemplo 750-900 °C (dado el caso sin conversión de grasa/aceite, pero dado el caso con una concentración de agua y/o CO₂ elevada), para prolongar mediante un funcionamiento alternante la duración del catalizador.

Si debe prescindirse de la reacción exhaustiva descrita del carbono (por ejemplo porque no puede visualizarse el equilibrio entre coquización y reacción exhaustiva), entonces en el caso de ausencia de o de presencia solo ligera de agua (tal como según el procedimiento según el documento DE 103 27 059 A1) puede evitarse la reacción exhaustiva del catalizador, seleccionándose como gas inerte una sustancia distinta al CO₂ (ventajosamente N₂). Esto da como resultado la mayor libertad posible con respecto a la temperatura de reacción, dado que también a temperaturas altas, por falta de pareja de reacción, no puede tener lugar ninguna reacción de activación. En el procedimiento según la invención esto no es posible sin limitaciones adicionales, dado que con el agua se añade un gas de activación. Para generar aun así un funcionamiento sin un quemado de catalizador considerable (o para compensar a largo plazo una coquización solo ligera), ahora son concebibles 2 modos de proceder.

1.) La cantidad de agua se dosifica de manera muy reducida (de modo que en las condiciones de reacción en media local está presente como máximo un 10 % en volumen de agua en la cámara de reacción (espacio de gas fuera de los gránulos de carbón activo y su volumen de poro)) no usándose ni CO₂ ni CO como gas inerte (es decir, preferiblemente actúa N₂ como gas inerte). Con esto pueden ajustarse también temperaturas mayores sin quemado de carbón activo considerable. Preferiblemente, la conversión se realiza entonces a de 400 a 800 °C, de manera especialmente preferible a de 500 a 600 °C.

2.) Por el contrario, si está presente agua en cantidades considerables (es decir con respecto a los materiales de partida que deben convertirse más de 2, preferiblemente más de 3 equivalentes molares de agua) durante la reacción y/o si se usa CO o CO₂ o una mezcla de gases que contiene CO y/o CO₂ en porcentajes considerables como gas inerte, entonces se selecciona una temperatura de reacción baja. Preferiblemente, la conversión se realiza entonces a de 200 a 550 °C, de manera especialmente preferible a de 250 a 450 °C. Esto (es decir las temperaturas de conversión reducidas con respecto al estado de la técnica) aumenta además el rendimiento de hidrocarburos de cadena larga, y por tanto debe considerarse como ventajoso.

Si en los dos modos de proceder descritos anteriormente existen tiempos de permanencia muy reducidos de los materiales de partida en el reactor de conversión, entonces también pueden añadirse en cada caso cantidades de

agua mayores.

El uso de CO₂ como gas inerte tiene la ventaja de que en la preparación del producto puede ahorrarse una etapa de separación (el CO₂ se produce también como producto de disociación y tuvo que separarse durante la recirculación de N₂ como gas inerte del mismo).

La corriente de gases de producto se suministra tras atravesar el lecho de catalizador en caso necesario a una preparación de gas. Esta puede comprender, por ejemplo, un tramo de hidrogenación catalítica, en la que se hidrogenan hidrocarburos insaturados en presencia de hidrógeno añadido de manera externa y/o el generado durante la reacción (por ejemplo con platino/carbón activo o paladio/carbón activo como catalizador). El tramo de hidrogenación puede estar dispuesto aguas abajo del reactor de conversión o estar dispuesto en el reactor de conversión detrás de la región en la que tiene lugar la conversión, es decir en la que está contenido el carbón activo. Sin embargo, alternativamente también es posible impregnar una parte del carbón activo con un catalizador de hidrogenación adecuado o mezclar un catalizador de hidrogenación de este tipo con el carbón activo utilizado. Como impregnación son adecuados los catalizadores usuales, tales como paladio o platino, que se aplican de manera conocida en forma de soluciones sobre el carbón activo o sobre otro material adecuado.

Los productos gaseosos se suministran con o sin etapa intermedia de preparación de gas a un dispositivo de separación, por ejemplo un dispositivo de enfriamiento, en el que pueden separarse los hidrocarburos condensables (según la condición por ejemplo a partir de C₅, C₆ o C₇) de los productos fácilmente volátiles. Los últimos pueden capturarse y servir para el calentamiento adicional del catalizador. La separación de productos puede simplificarse además en el caso de usar CO₂ como gas inerte, separando en el caso de los gases permanentes CO y CO₂ en una fracción y suministrándose a una etapa de oxidación posterior (por ejemplo catalítica), en la que el CO se hace reaccionar para dar CO₂. Esta debe llevarse a cabo ventajosamente de tal manera que se añade oxígeno en una cantidad insuficiente, para garantizar la ausencia de oxígeno en el gas inerte que debe recircularse asumiendo CO sin reaccionar. Resulta especialmente ventajoso un modo de proceder alternativo a este: la oxidación tiene lugar en ausencia de oxígeno en un agente de oxidación sólido, líquido o fijado sobre una sustancia portadora, por ejemplo óxido de cobre(II) (CuO) o pentóxido de vanadio (V₂O₅). A este respecto, a partir de la mezcla de CO₂-CO se produce o bien CO₂ libre de oxígeno o bien una mezcla de CO₂-CO libre de oxígeno con un porcentaje elevado de CO₂. El agente de oxidación reducido en esta reacción puede por ejemplo pasarse de nuevo a aire u oxígeno en su forma oxidada, regenerarse de este modo y utilizarse de nuevo en el proceso. Como alternativa adicional (o también en combinación con las posibilidades descritas anteriormente) también puede separarse el oxígeno posteriormente del CO₂. Mediante la adición de agua o sustancias que disocian agua a la cámara de reacción pueden permitirse, además de los efectos descritos, también una concentración de CO aumentada en la corriente de entrada del reactor. El CO puede reaccionar concretamente con agua en exceso en la reacción de desplazamiento de CO para dar CO₂ e hidrógeno. Esto posibilita la opción de una concentración de CO aumentada en la corriente de gas portador recirculada, es decir un esfuerzo de separación menor.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático (diagrama de flujo básico) de las posibles etapas de procedimiento mencionadas anteriormente.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de procedimiento incluyendo los componentes de dispositivo correspondientes.

El rendimiento de los hidrocarburos condensables se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 50 % en peso, tal como resulta evidente a partir de las explicaciones anteriores, con un cierto margen de fluctuación en función de la temperatura y el carbón activo seleccionados. Por tanto, por cada tonelada de grasa debe contarse con aproximadamente 500-650 l de hidrocarburos condensables. A este respecto, se trata sobre todo de una fracción en el intervalo de C₆ a C₂₀. De esta pueden separarse dado el caso fracciones individuales, por ejemplo mediante adsorción por oscilación de presión o similar. Para los combustibles es interesante en particular un corte de hidrocarburos, que según su intervalo de ebullición y su composición corresponde aproximadamente al queroseno (intervalo de ebullición 175-325 °C de manera correspondiente a de C₁₀ a C₁₇). Por lo demás es posible descomponer los productos mediante rectificación en sus componentes y aprovecharlos en el sector químico. Los hidrocarburos de cadena más corta (de C₆ a C₉) pueden separarse de manera destilativa, los hidrocarburos de cadena corta pueden aprovecharse dado el caso térmicamente, junto con el hidrógeno y el monóxido de carbono que se producen, tal como se mencionó anteriormente para calentar el reactor. Con ello, el calentamiento del reactor se vuelve por regla general energéticamente autárquico (la reacción de Boudouard (C + CO₂ -> CO) desempeña un papel a partir de temperaturas por encima de los 600 °C; debe contarse entonces con una conversión notable y con ello con una pérdida de carbón activo).

El control del procedimiento de la presente invención tiene en particular las siguientes ventajas: la conversión tiene lugar de manera continua y en la forma básica del procedimiento en el caso más sencillo tiene lugar en una sola etapa; además de los hidrocarburos condensables de longitud de cadena más larga se producen igualmente gases fácilmente volátiles y también permanentes, tales como hidrógenos o monóxido de carbono, que pueden aprovecharse energéticamente. A este respecto resulta especialmente ventajoso que estos puedan aprovecharse también para mantener la temperatura de reacción necesaria.

Sin limitar la generalidad, a continuación se explicará más detalladamente la invención mediante diagramas de flujo y ejemplos de realización.

Ejemplo 1 - Explicación de los diagramas de flujo en las Figuras 1 y 2

5 En un reactor R1 en forma de un reactor de lecho fijo, que está cargado con carbón activo, se introduce gas inerte a través de un recipiente de gas inerte B1. A través de un colector de grasa vieja B2 y una bomba de grasa vieja P1 llega grasa vieja al reactor, se calienta en el mismo hasta que se evapora y luego se conduce a una zona de reacción que se ha llevado hasta una temperatura adecuada (en el caso de SC44 por ejemplo por encima de los 400
10 °C, preferiblemente 520 - 550 °C) a través del lecho de carbón activo del reactor. Al mismo tiempo se conduce una corriente de vapor a la zona de cesión de producto del reactor. La corriente de gases de producto se guía con el gas inerte presente a un separador de condensados A1, en el que se separan los hidrocarburos menos volátiles (según el ajuste, por ejemplo a partir de C₄, C₅, C₆ o C₇) mediante condensación. Estos pueden recogerse luego en un
15 recipiente B4 y, según sea necesario, suministrarse a su procesamiento adicional (purificación, fraccionamiento) o reutilización. Los hidrocarburos volátiles se suministran junto con los gases permanentes (H₂, CO, CO₂) a una separación de gases A2, en la que se separan de los gases inertes. A través de un compresor P3 pueden recircularse, dado el caso junto con los gases permanentes combustibles, al reactor R1, para apoyar o mantener de
20 manera autónoma allí mediante combustión el aporte de energía. Sin embargo, el reactor también puede mantenerse naturalmente a la temperatura de funcionamiento mediante un calentamiento externo o el suministro de gas de combustión externo; en una fase inicial es imprescindible un calentamiento externo. En la separación de gases A2 también puede separarse el dióxido de carbono producido y alimentarse para la inertización directamente al reactor o si no al conducto de suministro de gas inerte. Los gases combustibles fácilmente volátiles, obtenidos en la separación de gases pueden, en lugar de recircularse a la circulación, acumularse también en un recipiente B3 y suministrarse a una reutilización externa.

25 Como realización alternativa, este ejemplo puede variarse en el sentido de que tras el reactor, en el transcurso de la separación de producto, también se separen las sustancias utilizadas sin reaccionar y tras la extracción de una corriente de sustancias residuales se añadan a la corriente de alimentación.

30 Ejemplo 2

Se ha usado la instalación de ensayo según el diagrama de flujo representado en la Figura 3.

35 En caso necesario (por ejemplo en el caso de grasas viejas) se libera por adelantado la sustancia utilizada de los sólidos gruesos. A continuación se coloca previamente el sólido en el recipiente colector (1) y se calienta hasta baja viscosidad. La sustancia utilizada ahora líquida se libera de partículas finas en el aparato de filtro fino (2) calentado mediante una frita con el tamaño de poro G2 y se suministra mediante la bomba de dosificación (3) igualmente calentada al evaporador (4) calentado eléctricamente. Si debe añadirse agua, entonces esta se conduce desde el
40 recipiente de reserva (5) a través de la bomba de dosificación (6) igualmente de manera directa al evaporador (4). En el evaporador (4) se evaporan las sustancias utilizadas y el agua conjuntamente a una temperatura de resto líquido de aproximadamente 340 °C y se suministran al reactor (7). Allí se hacen reaccionar catalítica-piróliticamente en una carga de carbón activo de lecho fijo (8) a 500 °C. Como carga de carbón activo se utilizaron 150 g de un carbón activo granular que procede de la cáscara de coco (superficie específica según BET de aproximadamente
45 1 100 m²/g). Los productos en forma de vapor se condensan de manera fraccionada en una cascada de enfriamiento de tres etapas (9, 11, 13) a 0 °C, -20 °C y -78 °C y se recogen los respectivos productos líquidos en recipientes (10, 12, 14). La corriente de gas que queda atraviesa una dirección de corriente volumétrica (15), a continuación se somete a prueba de manera continua para el análisis con un cromatógrafo de gases en línea (16) y finalmente se suministra a una poscombustión térmica (17).

50 Para los ensayos se utiliza aceite de coco parcialmente endurecido ("Palmin" de la empresa Peter Kölln KGaA, D-25336 Elmshorn) con un contenido de agua del 0,056 % (exactitud +-10 % rel.). Con la suposición simplificada de un endurecimiento completo y la ausencia de ácidos grasos libres se obtiene una masa molar de triglicéridos de 676 g/mol. Por consiguiente, "1 equivalente molar" de agua (masa molar: 18 g/mol) corresponde a una adición de agua del 2,7 % en peso, con respecto a la masa de grasa.

55 Como alternativa a la adición de agua se estudia la adición de glicerina como sustancia disociadora de agua. En este caso se parte de que la glicerina añadida no solo reacciona para dar acroleína, sino hasta dar propeno y por consiguiente por cada mol de glicerina se libera solo 1 mol de agua. Por consiguiente, "1 equivalente molar" de glicerina (masa molar: 92,1 g/mol) corresponde a una adición de glicerina del 13,6 % en peso, con respecto a la
60 masa de grasa.

Reacción en bruto explicativa: $C_3H_8O_3 + 2 C^* \rightleftharpoons C_3H_6 + 2 CO + H_2O$ (como fuente de carbono C* sirve o bien el carbón activo o bien productos de descomposición de reacciones paralelas de descarboxilación de ácidos grasos)

65

Ejemplo 2a - Ensayo de referencia

Como ensayo de referencia se hace reaccionar la grasa de coco sin adición de agua o de glicerina. Se hacen reaccionar 1.020 ml/min de grasa.

5

Ejemplo 2b - Adición de agua

A un caudal de grasa de coco de 1.020 ml/min se añaden 92 mg/min de agua a través de la bomba de dosificación. Esto corresponde a una adición de 3,5 equivalentes molares. Teniendo en cuenta la cantidad de gas inerte suministrada puede determinarse la concentración de agua presente (en media local). Se realizan 2 series de ensayos. A este respecto, la concentración de agua asciende al 3,5-4 % en volumen o como máximo al 9 % en volumen.

10

Mediante la adición de agua pudo aumentarse en ambos casos el rendimiento de moléculas C1-C3 de cadena corta con respecto al ensayo de referencia en un factor de 1,5.

15

En el aceite de coco, la razón másica de ácidos grasos C12 con respecto a C18 asciende a 3,1:1, calculada de manera descarboxilada a 2,8:1. Sin la adición de agua se obtuvo como resultado una razón másica de los alcanos C11 obtenidos con respecto a los alcanos C17 de 6,9:1. Esto significa que los alcanos C11 más pequeños se han producido no solo mediante una descarboxilación sencilla del ácido graso C12, sino también mediante reacciones de disociación de productos primarios de cadena más larga. Mediante la adición de agua esta razón disminuyó hasta 1,6:1, es decir todavía por debajo de la razón másica calculada de manera descarboxilada de los ácidos grasos correspondientes entre sí. Esto significa que las reacciones de degradación de los productos primarios de cadena larga (alcanos) se inhiben mediante la adición de agua con respecto a las demás reacciones. La adición de agua promueve también un espectro de productos, que se ajusta a la generación de combustible diésel, e inhibe su descomposición en componentes más pequeños.

20

25

Ejemplo 2c –Adición de glicerina

A la grasa de coco se le añadieron por gramo de grasa 0,554 g de glicerina y se mantuvieron a 70 °C mediante agitación en una microemulsión. La emulsión agitada a 70 °C de temperatura se suministra con 1 ml/min al reactor. Esto corresponde a una adición de 4,0 equivalentes molares. No tiene lugar una adición de agua adicional.

30

La adición de glicerina condujo a un aumento de rendimiento de las sustancias contenidas de gasolina (alcanos con la longitud de cadena C5-C8) con respecto al ensayo de referencia en un factor de 1,6 y de las sustancias contenidas de diésel (alcanos con la longitud de cadena C11-C20) en un factor de 1,3. Había contenidos del 82 % en masa de sustancias contenidas de diésel y del 14 % en masa de sustancias contenidas de gasolina.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para convertir un material de partida que contiene ácido graso y/o grasa y/o aceite en una mezcla de productos que contiene hidrocarburos, que comprende las siguientes etapas:
- 5 - poner en contacto el material de partida que contiene ácido graso y/o grasa y/o aceite en ausencia de oxígeno a una temperatura de 150-850 °C en un reactor de conversión, que contiene carbón activo, de modo que se produce una mezcla de gases de producto que contiene hidrocarburos,
- 10 - recoger la corriente de gases de producto que contiene hidrocarburos,
- caracterizado por que** el procedimiento de conversión se lleva a cabo de manera continua o parcialmente continua y la puesta en contacto del material de partida con el carbón activo tiene lugar en presencia de agua y/o un material que libera agua, estando presentes con respecto al material de partida al menos 2 equivalentes molares de agua o agua liberable.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de partida se pone en contacto, en el reactor de conversión en forma de gas o de vapor, con el carbón activo.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en media local y temporal hay como máximo un 10 % en volumen de agua en la cámara de reacción y el material de partida se pone en contacto, en el reactor de conversión a de 400 °C de 800 °C, con el carbón activo.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en media local y temporal está presente más del 7 % en volumen de agua en la cámara de reacción durante la puesta en contacto y el material de partida se pone en contacto, en el reactor de conversión a de 200 °C a 550 °C, con el carbón activo.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agua utilizada y/o el material que libera agua se añaden a la corriente de gas inerte y/o al material de partida y/o se introducen en el reactor de conversión y/o por que el material que libera agua está contenido en el material de partida.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agua utilizada se añade en forma de una mezcla que contiene agua, en particular una mezcla que contiene agua y glicerina, y/o agua pura y/o está contenida en el material de partida.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 5, **caracterizado por que** como material que libera agua se utiliza glicerina o una mezcla que contiene glicerina.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la puesta en contacto del material de partida con el carbón activo tiene lugar en presencia de un componente básico.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el reactor de conversión es un reactor con capa turbulenta estacionaria o circulante, un generador de parrilla giratoria, un horno de cuba, un horno de pisos o un reactor tubular rotatorio y/o contiene un lecho fijo y/o un lecho móvil.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se conduce el material de partida en una corriente de gas inerte a través del reactor de conversión que contiene carbón activo.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el carbón activo se selecciona de uno o varios carbones activos activados por medio de vapor de agua, dióxido de carbono o una mezcla de vapor de agua-dióxido de carbono.
- 65 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la conversión tiene lugar a una presión de entre 0,2 y 2,0 bares abs.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la corriente de gases de producto, tras atravesar el reactor de conversión que contiene carbón activo, es suministrada a una preparación de gas en la que se hidrogenan catalíticamente hidrocarburos insaturados de la corriente de gases de producto y/o la corriente de gases de producto, dado el caso hidrogenada, es suministrada a un dispositivo de separación en el que tiene lugar una separación de producto.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las sustancias utilizadas que no han reaccionado o no han reaccionado completamente se separan de la corriente de producto y se suministran total o parcialmente de nuevo al reactor como sustancia utilizada.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el CO contenido en la corriente de gases de producto o una corriente parcial de la misma, en ausencia de oxígeno en un agente de

oxidación sólido y/o líquido y/o fijado sobre una sustancia portadora, se oxida al menos parcialmente para dar CO_2 libre de oxígeno.

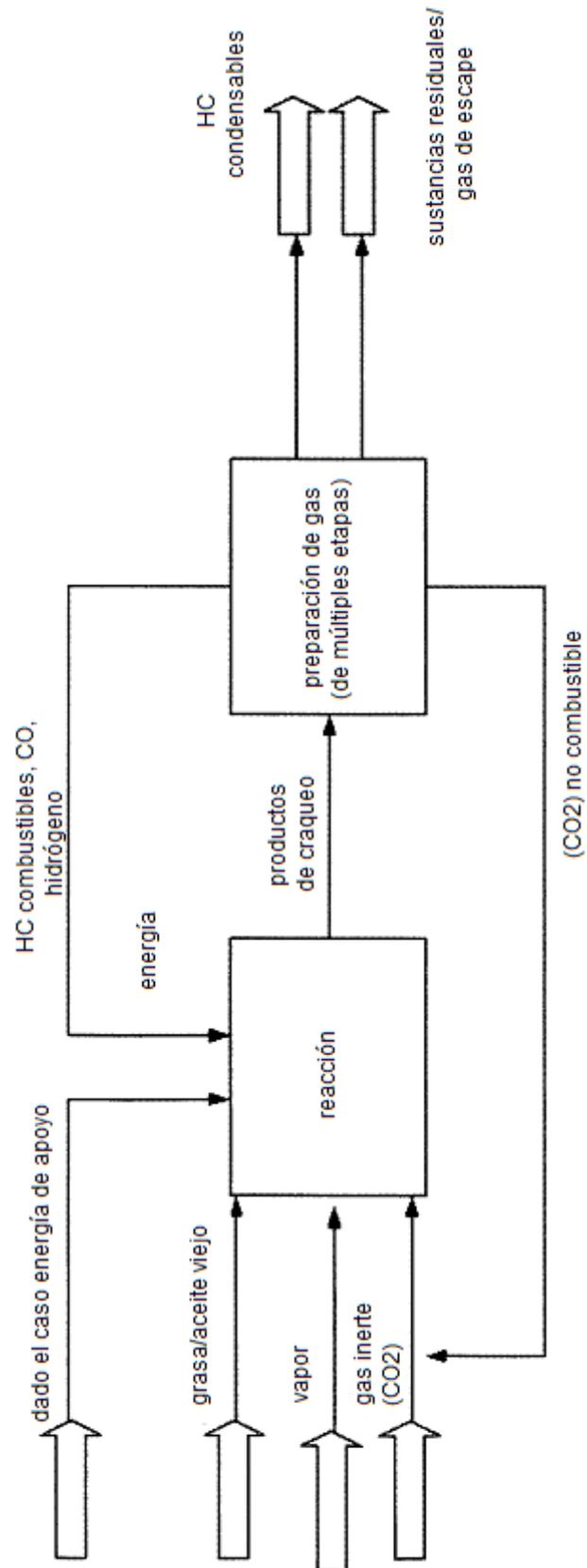


Fig. 1

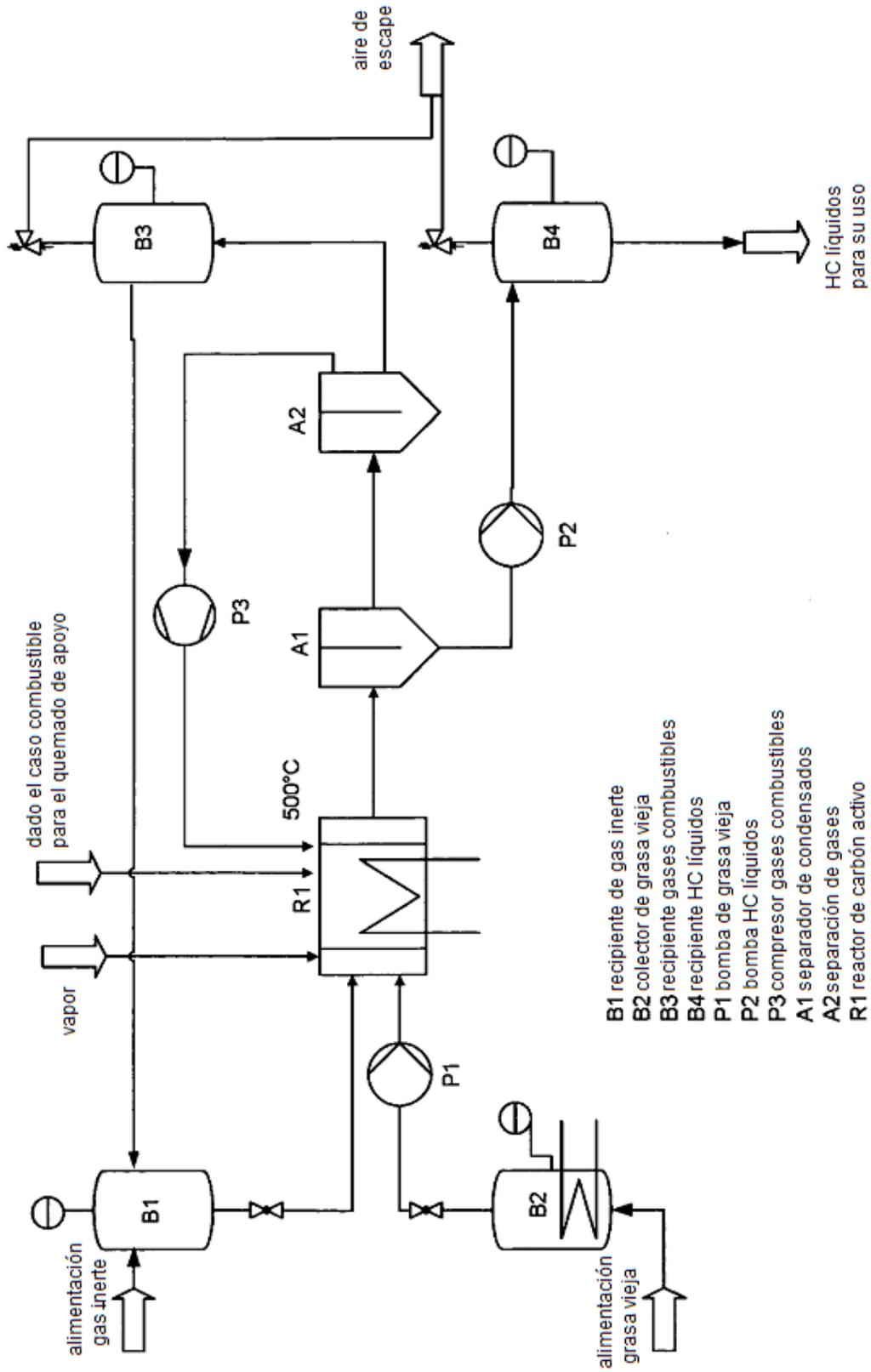


Fig. 2

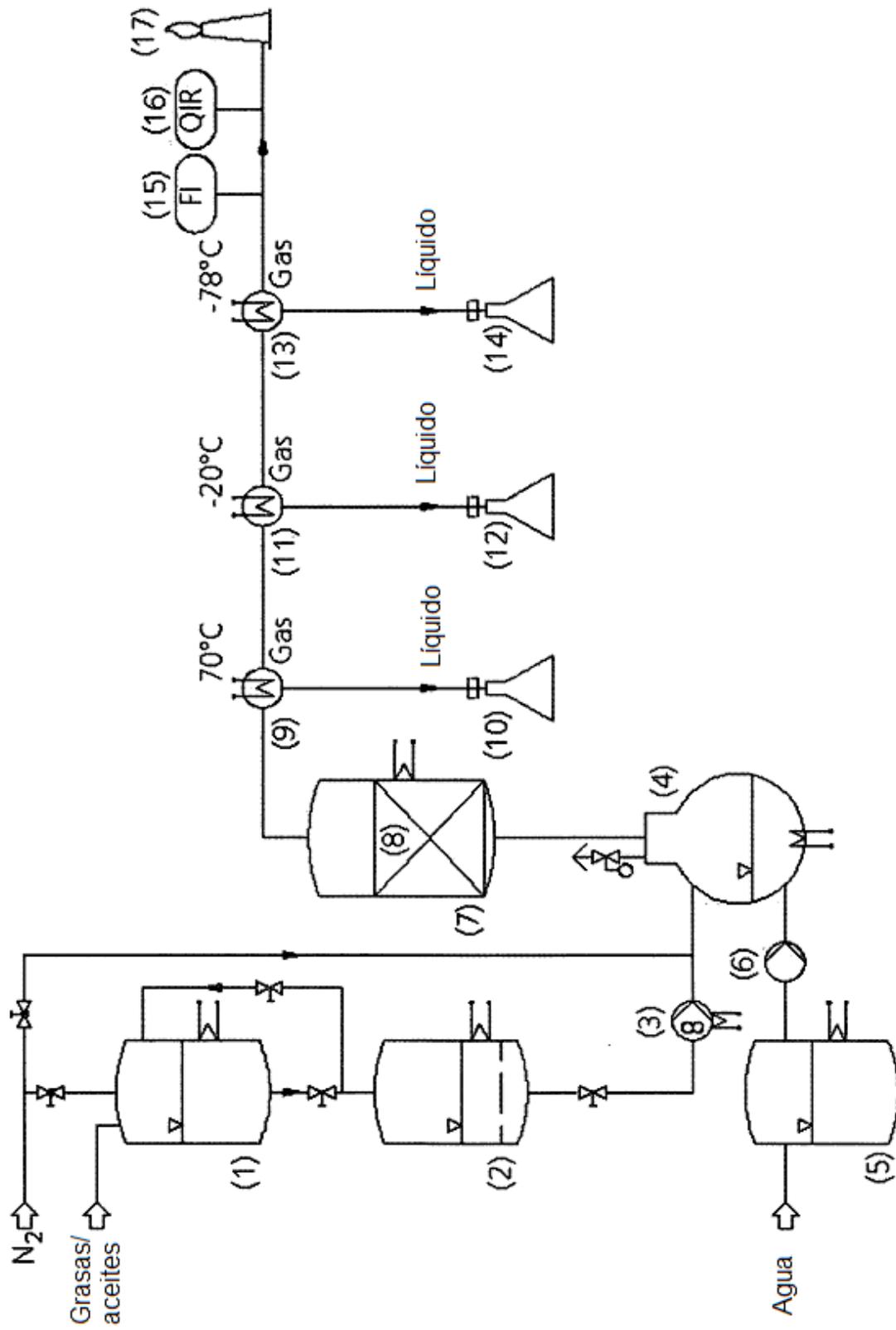


Fig.3