

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 870**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C10G 3/00 | (2006.01) |
| C11C 3/12 | (2006.01) |
| C10G 11/05 | (2006.01) |
| C10G 65/12 | (2006.01) |
| C10G 69/04 | (2006.01) |
| C11B 3/12 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2012 PCT/CN2012/000790**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12171326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2012 E 12800464 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2719746**

54 Título: **Método para preparar combustible usando aceites y grasas biológicas**

30 Prioridad:

13.06.2011 CN 201110157081
16.12.2011 CN 201110425819

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2019

73 Titular/es:

**ECO ENVIRONMENTAL ENERGY RESEARCH
INSTITUTE LIMITED (50.0%)**
23/F 363 Java Road, North Point
Hong Kong, CN y
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (50.0%)

72 Inventor/es:

LIANG, CHANGHAI;
XU, BIN;
SIU, PHILIP;
WANG, LEI;
CHEN, XIAO;
SHAO, ZHENG FENG y
XIAO, ZIHUI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 714 870 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 preparar combustible usando aceites y grasas biológicas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la tecnología energética, y especialmente a un método para preparar combustible usando aceites y grasas biológicas.

10 **Antecedentes**

Las personas se ven obligadas a buscar combustible limpio renovable, ya que el combustible petroquímico es más escaso que nunca y contamina el medio ambiente durante la combustión. En una solución sustitutiva para el combustible petroquímico, la producción de combustible limpio a partir de aceites y grasas biológicas renovables (como el aceite de soja, el aceite de jatrofa, la manteca de cerdo, el aceite de desecho alimentario) se considera una ruta técnica ecológica, renovable y sin emisiones de carbono.

Los aceites y grasas biológicas, como los aceites y grasas vegetales, que son grasas obtenidas mediante la extracción de semillas, la carne de la fruta y otras partes de las plantas, contienen una gran cantidad de triglicéridos con carbonos de cadena larga y ácidos grasos libres. Según su uso, los aceites y las grasas biológicas se pueden dividir en dos categorías: para su uso como alimento y para su uso en la industria. Los que son líquidos a temperatura ambiente se denominan aceites, mientras que los que están en estado sólido y semisólido a temperatura ambiente se denominan grasas. Los componentes de los aceites y grasas biológicas son muy diferentes de los del petróleo crudo (incluido el aceite lubricante de desecho), principalmente porque, para los aceites y grasas biológicas, el contenido de oxígeno es alto y el contenido de azufre, nitrógeno e hidrocarburos aromáticos es bajo; sin embargo, para el petróleo crudo, los contenidos de azufre, nitrógeno e hidrocarburos aromáticos son altos y el contenido de oxígeno es bajo. Por lo tanto, debido a las diferencias de sus componentes, los métodos para producir combustible a partir de petróleo crudo como materia prima no son aplicables al procesamiento de aceites y grasas biológicas como materia prima.

Actualmente, existen algunas soluciones técnicas que se utilizan, o se utilizarán en la industria, para preparar combustible de biomasa (como el biodiésel) a partir de aceites y grasas biológicas. En general, estas soluciones técnicas se clasifican en dos categorías: procesos de transesterificación y procesos de hidrogenación directa. Muchos resultados de investigación e informes técnicos involucran las técnicas anteriores.

La publicación de solicitud de patente china n.º CN 101328418A enseña un método para fabricar biodiésel utilizando aceites vegetales. Sin embargo, primero se consume una gran cantidad de etanol para formar éster de ácido graso a través de la reacción con el aceite vegetal. La publicación de solicitud de patente china n.º CN1858161A enseña un método para preparar biodiésel a partir de aceite de palma, en el cual, se requiere que la materia prima del aceite de palma proceda con los procedimientos, como el desgomado, la desacidificación y la deshidratación, etc. antes de la etapa de esterificación con alcoholes bajos en carbono. La publicación de solicitud de patente china n.º CN101230309A enseña un método para preparar biodiésel a través de la reducción del alto índice de acidez del aceite de palma, en el cual se requieren dos procedimientos de esterificación. Además, el metanol requerido en el método se encuentra en una cantidad de 6 a 9 veces (relación molar) de la del aceite en la reacción de transesterificación. Además, el metanol no se recicla en el proceso y, por lo tanto, el método no es ni ecológico ni económico.

Los procesos mencionados anteriormente en la técnica anterior son complicados en relación con los procedimientos, son difíciles de operar y requieren un alto consumo de energía. Además, en el proceso de transesterificación, están involucrados una gran cantidad de alcoholes, como el metanol o el etanol, etc., lo que hace que el costo de producción aumente considerablemente.

Además, la publicación de solicitud de patente china n.º CN101070483A enseña un método para producir biodiésel con aceite de semilla de Saueda Salsa, en el que se requiere una gran cantidad de agua para lavar el producto después de la transesterificación. La publicación de solicitud de patente china n.º CN1412278A enseña un método para preparar biodiésel utilizando aceites y grasas con alto contenido de ácido, así como aceite de palma junto con un ácido fuerte como catalizador. Sin embargo, cuando el método prosigue, se produciría una gran cantidad de agua residual y el reactor se corroería gravemente. Todos los procesos mencionados en la técnica anterior producen una gran cantidad de aguas residuales, que no solo aumentan los costos de producción, sino que también van en contra de la protección ambiental y el beneficio económico.

Respecto a la técnica de hidrogenación directa, el documento WO2009/039347 enseña un proceso para producir fracciones de diésel mediante el tratamiento de materia prima biorrenovable, en la que se emplea un enfoque de dos etapas, es decir, hidroxigenación e hidroisomerización. La patente US2006/0207166 presenta un proceso en el que la hidroxigenación y la hidroisomerización tienen lugar simultáneamente. Un defecto común de estos procesos radica en la poca estabilidad del catalizador y el alto consumo de hidrógeno, que será más grave para los

aceites vegetales y las grasas animales con alto contenido de oxígeno.

En particular, la técnica de hidrogenación directa está restringida por el contenido de ácidos grasos libres en las materias primas. Hasta ahora, en los documentos de la técnica anterior solo se describe materia prima que contiene hasta un 15 % de ácidos grasos libres, que se utilizan para producir hidrocarburos combustibles mediante hidrogenación directa (Yanyong Liu et al., Chem. Lett. 2009, 38, 552).

En general, en los procesos actualmente utilizados para preparar combustible diésel a partir de aceites y grasas biológicas, la transesterificación se emplea para producir biodiésel mediante la transesterificación de aceites y grasas biológicas en los que se consume una gran cantidad de alcohol bajo en carbono y, por lo tanto, los costos de producción aumentan. En el proceso de transesterificación, se emplea un ácido fuerte como catalizador que corroe los aparatos de producción y, al mismo tiempo, se requiere un procedimiento de separación de seguimiento para manejar una gran cantidad de glicerol, que es un subproducto generado en el proceso. Después del proceso de transesterificación, se producirá un gran volumen de aguas residuales. En algunos procesos de transesterificación, están involucrados múltiples procedimientos de transesterificación, lo que hace que las operaciones sean engorrosas. Por otra parte, la hidrogenación directa produce diésel a través de la hidredesoxigenación para aceites y grasas animales y vegetales directamente, lo que no solo implica un alto consumo de hidrógeno, sino también una rápida inactivación del catalizador. Dado que el contenido de oxígeno en los aceites de materias primas es del 10 % al 15 %, se producirá una gran cantidad de calor de reacción. Un problema difícil de resolver es controlar la temperatura de reacción para evitar que el catalizador se desactive rápidamente. Además, se requiere una gran cantidad de hidrógeno gaseoso para rellenar e inactivar a fin de mantener la presión parcial de hidrógeno, ya que el consumo de hidrógeno gaseoso para procesar los aceites de materia prima es relativamente alto.

Todavía hay algunos otros procesos en la técnica para preparar combustible diésel utilizando aceites y grasas biológicas. Por ejemplo, la patente US2006/0186020 describe un proceso de coprocesamiento de aceites vegetales y petróleo crudo, en el que el contenido de aceites vegetales está entre el 1-75 % y los aceites vegetales no se usan solos. La publicación de solicitud de patente china n.º CN10101314748A describe un método para convertir catalíticamente aceites y grasas animales y vegetales para obtener un producto con alquenos C₂-C₄ principalmente como sus ingredientes y solo un 45 % de rendimiento total. Solo se puede producir una pequeña cantidad de componentes para la gasolina y el diésel a partir del proceso. Además, no hay un procedimiento de hidrorrefinado para la gasolina y el diésel involucrados en el proceso.

La publicación de patente china n.º CN101475870A enseña un proceso de destilación de craqueo catalítico para hidrocarburos que consiste principalmente en fuentes de aceite lubricante de desecho. En este proceso, el aceite lubricante de desecho a tratar consiste principalmente en alcanos, y el craqueo catalítico rompe los enlaces C-C selectivamente. La reacción principal se muestra a continuación:



No se produce agua (H₂O) en esta reacción de craqueo, por lo que no es necesario tener en cuenta la resistencia al agua del catalizador. El aceite lubricante de desecho consiste principalmente en alcanos, que forman alcanos y alquenos directamente después del craqueo catalítico. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la composición de los aceites y grasas biológicas es bastante diferente de la del petróleo crudo (incluido el aceite lubricante de desecho), en que los componentes principales de los aceites y grasas biológicas tienen un alto contenido de oxígeno. Si se lleva a cabo el craqueo, deben tenerse en cuenta factores como el craqueo con enlace de C-O y el agua producida, ya que existen grandes diferencias en el mecanismo catalítico y en la estabilidad hidrotérmica del catalizador. Como resultado, el proceso enseñado por la publicación de solicitud de patente china n.º CN101475870 no es aplicable a aceites y grasas biológicas.

En conclusión, en cuanto a la técnica anterior, aunque hay muchas rutas y resultados de investigación divulgados para procesar y fabricar biodiésel utilizando aceites y grasas biológicas como materias primas, el biodiésel preparado por estos procesos no se considera en gran medida un componente ideal de mezcla de diésel dado que el biodiésel obtenido tiene una alta densidad, baja proporción de mezcla con componentes diésel del petróleo, bajo valor calorífico y es menos económico como combustible cuando se mezcla con componentes diésel del petróleo. El documento WO 2011/031320 A2 describe sistemas y procesos para la pirólisis catalítica de biomasa y materiales hidrocarbonados para la producción de compuestos aromáticos con reciclaje opcional de olefinas. La patente US 2009/193709 A1 describe la producción de combustible diésel a partir de materias primas biorrenovables con menor consumo de hidrógeno.

Contenidos de la invención

Con el fin de resolver los problemas anteriores, la presente invención proporciona un nuevo proceso para tratar aceites y grasas biológicas. Se obtiene un combustible de biomasa de alta calidad que es muy adecuado para ser utilizado como componente de mezcla de diésel.

Específicamente, la presente invención proporciona un método para preparar combustible de biomasa, en el que los

aceites y grasas biológicas se utilizan como materias primas y la composición del combustible de biomasa así obtenida es equivalente a la obtenida del refinado de petróleo crudo. El proceso comprende las siguientes etapas: calentar materias primas de aceites y grasas biológicas en un alambique de destilación para obtener materias primas calentadas;

- 5 (a) guiar dichas materias primas calentadas a una torre de destilación catalítica en la que se lleva a cabo una reacción de craqueo-desoxigenación catalítica de dichas materias primas calentadas en presencia de un catalizador de craqueo-desoxigenación;
- 10 (b) mezclar el producto de la etapa (a) con hidrógeno gaseoso; y
- (c) proseguir con una reacción de hidrodeshoxigenación catalítica por calentamiento en presencia de un catalizador de hidrodeshoxigenación para la mezcla de la etapa (b). Según las demandas reales, el producto de la etapa (c) se puede fraccionar aún más. En general, también se puede considerar mezclar hidrógeno gaseoso con el producto de la reacción de craqueo-desoxigenación catalítica antes de inyectar el hidrógeno gaseoso en el reactor de reacción para la reacción de la etapa (c), mientras que el hidrógeno gaseoso también puede
- 15 inyectarse en el reactor de reacción seguido directamente de la mezcla con el producto de la reacción de craqueo-desoxigenación catalítica para la reacción de la etapa (c).

En cuanto al proceso de la presente invención, se caracteriza porque se emplea un procedimiento de desoxigenación doble, es decir, un procedimiento de craqueo-desoxigenación catalítica y un procedimiento de hidrodeshoxigenación catalítica, y por lo tanto, se pueden evitar los defectos de gran liberación de calor e inactivación rápida del catalizador causados por la hidrogenación directa utilizada en la técnica anterior, y al mismo tiempo el consumo de hidrógeno gaseoso se puede reducir enormemente. Además, cada procedimiento en el proceso de la presente solicitud, por ejemplo, el procedimiento de craqueo-desoxigenación catalítica y el procedimiento de hidrodeshoxigenación catalítica, pueden combinarse de manera flexible, es decir, se pueden operar de forma continua o por separado. Los residuos de desechos y el gas residual producidos a partir del proceso se pueden utilizar de manera integral para el calentamiento, lo que hace que todo el proceso de producción sea más eficiente energéticamente y respetuoso con el medio ambiente.

Descripción de figuras

30 La Figura 1 ilustra un ejemplo del proceso de acuerdo con la invención. Los signos de referencia para los ensamblajes principales son los siguientes:

- 35 1 Alambique de destilación
2 Torre de destilación catalítica
3 Condensador
4 Separador vapor-líquido
5 Bomba de alimentación líquida
6 Horno de calentamiento
40 7 Reactor de la reacción de hidrorrefinado
8 Refuerzo positivo de hidrógeno gaseoso
9 Torre de destilación atmosférica

Modo de realización de la invención

45 Los ejemplos específicos de la presente invención se ilustrarán adicionalmente haciendo referencia a las figuras adjuntas.

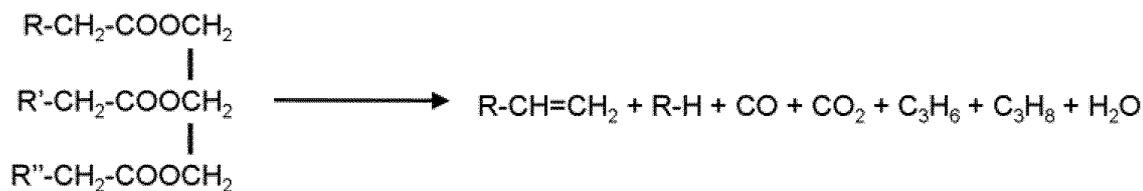
50 Los aceites y grasas biológicas indicados en la presente invención proceden de fuentes animales, fuentes vegetales, fuentes de microorganismos o mezclas de los mismos. Se pueden utilizar aceites y grasas biológicas para alimentos o para la industria. En general, los aceites y grasas biológicas son ricos en triglicéridos y ácidos grasos libres, y la longitud de cadena de los ácidos grasos normalmente es C₁₂-C₂₄, y en su mayoría C₁₆ y C₁₈. Los ejemplos de aceites y grasas biológicas comprenden, entre otros, aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de semilla de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de jatrofa, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de microalgas, sebo, manteca de cerdo, mantequilla, grasas de aves de corral, aceite de pescado, aceite de desecho de alimentos y similares. Los aceites y grasas vegetales son una materia prima preferida en un ejemplo.

60 El combustible preparado por la presente invención generalmente se denomina combustible de biomasa, que significa un sólido, un líquido o un gas, que consiste en o se extrae de la biomasa. La denominada biomasa en este documento son organismos vivos orgánicos o productos metabólicos de organismos vivos orgánicos. En una realización preferida, la composición del biodiésel producido por este proceso es equivalente a la del diésel de petróleo obtenido al refinar materias primas petroquímicas (como el petróleo crudo), en las cuales ambos son de alta compatibilidad. El biodiésel y el diésel de petróleo se pueden mezclar suficientemente entre sí, y el diésel así combinado tiene propiedades y un alcance de aplicación iguales a los del diésel de petróleo.

65 La presente invención emplea un procedimiento de doble desoxigenación, es decir, un procedimiento de craqueo-

desoxigenación catalítica y un procedimiento de hidrodeseoxigenación catalítica. En primer lugar, se emplea un procedimiento de combinación de craqueo catalítico con destilación para tratar aceites y grasas biológicas, en los que se elimina una parte del oxígeno de la materia prima. A continuación, el oxígeno restante se elimina a través de la reacción de hidrogenación catalítica. Dado que no se requiere hidrógeno gaseoso en la etapa de craqueo-desoxigenación catalítica y dado que se ha eliminado la mayor parte del oxígeno, el consumo de hidrógeno gaseoso se puede reducir considerablemente en la siguiente etapa de hidrodeseoxigenación catalítica.

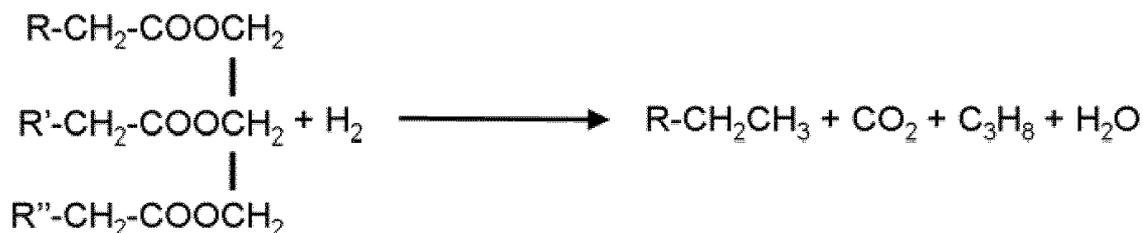
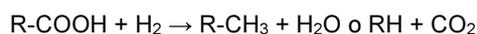
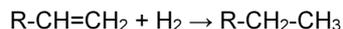
En la etapa de craqueo-desoxigenación catalítica, el oxígeno en ácidos grasos libres se elimina parcialmente por descarbonilación, o por descarboxilación con CO, H₂O y alquenos generados, y al mismo tiempo, los triglicéridos se descarbonilan por craqueo. Los alcanos y alquenos de cadena larga, CO₂, CO, H₂O, así como el propileno o propano se generan en consecuencia por descarboxilación. Las reacciones químicas son las siguientes:



En esta etapa, al mismo tiempo también se producen algunas reacciones secundarias que no son relevantes para la desoxigenación por craqueo, como la reacción para romper los enlaces C-C.

Dado que en esta etapa se genera agua, el catalizador de craqueo-desoxigenación debe tener una fuerte resistencia al agua. Además, en la reacción de craqueo catalítico para aceites y grasas biológicas, generalmente no solo se rompe el C-C sino que también se produce la ruptura del C-O. Por esta razón, el catalizador puede modificarse para romper enlaces de forma selectiva, es decir, solo se rompe C-O mientras que no se produce la ruptura de C-C. Como el oxígeno elemental normalmente todavía se encuentra en la fracción después de la ruptura selectiva de C-O, se produce una etapa de desoxigenación adicional.

Bajo el estado de hidrodeseoxigenación catalítica, se genera n-parafina por las reacciones de hidrosaturación, hidrodeseoxigenación, hidrodeseoxigenación para triglicéridos. Las reacciones químicas que se producen son las siguientes:



En todas las fórmulas químicas anteriores, R es un alquilo C₁₀-C₂₂. Al mismo tiempo se producen algunas reacciones secundarias, que son principalmente la hidrogenólisis para que los enlaces C-C generen moléculas de hidrocarburos más pequeñas.

Las fracciones que contienen oxígeno se mantienen después del craqueo-desoxigenación catalítica y se eliminaron a través de la hidrodeseoxigenación mencionada anteriormente, mientras que los alquenos producidos en el craqueo catalítico están saturados, y así se obtiene un producto con una alta estabilidad.

Las ventajas de la presente invención radican en que la fracción obtenida por el craqueo-desoxigenación catalítica se somete además a una hidrodeseoxigenación. Las condiciones para estas reacciones son moderadas con baja presión parcial de hidrógeno y baja temperatura de reacción. El catalizador utilizado en el proceso tiene una estabilidad aceptable. El consumo de hidrógeno es bajo. Los equipos existentes en una refinería de petróleo se pueden utilizar en gran medida.

El combustible de biomasa producido de acuerdo con la presente invención se puede usar directamente como combustible, como gasolina, diésel, queroseno de aviación y similares, o se puede usar como componente de mezcla. El combustible de biomasa comprende principalmente los componentes con cadenas de carbono de C₈-C₂₄

con un índice de cetano superior al del diésel de petróleo tradicional y una densidad más baja. El combustible de biomasa casi no contiene azufre, nitrógeno e hidrocarburos aromáticos. Basado en las propiedades características anteriores, el combustible limpio preparado de acuerdo con la presente invención es un componente de mezcla diésel ideal y de alta calidad, que puede mezclarse con un aceite de bajo valor (con un índice de cetano inferior) producido por hidrogenación de aceite de ciclo catalítico ligero para producir diésel ultra bajo en azufre que cumpla con los requisitos de los estándares relevantes.

La presente invención se basa principalmente en la desoxigenación en dos etapas, es decir, el craqueo-desoxigenación catalítica y la hidrodeseoxigenación catalítica. Estas dos etapas se pueden combinar de manera muy flexible, que se pueden operar de forma continua o por separado. Específicamente, un primer sector de reacción para el craqueo-desoxigenación catalítica y un segundo sector de reacción para la hidrodeseoxigenación catalítica pueden operarse de manera continua o por lotes de acuerdo con las condiciones de operación reales para la aplicación.

Con respecto a la aplicación industrial, se prefiere que la etapa de hidrodeseoxigenación funcione continuamente, en la que se obtienen ventajas de condiciones de reacción estables y productos estables; aunque se prefiere que la etapa de craqueo-desoxigenación catalítica en el primer sector de reacción opere en lotes. Sin embargo, si se cumple un requisito para una operación continua de hidrodeseoxigenación, la etapa de craqueo-desoxigenación catalítica puede emplear una operación de circulación con múltiples alambiques de destilación o la operación de destilación catalítica continua.

El catalizador de craqueo-desoxigenación usado en el primer sector de reacción es, entre otros, el catalizador de tamiz molecular. Otros catalizadores adecuados de craqueo-desoxigenación pueden encontrarse en "Industrial Catalysts Handbook" (HUANG Zhongtao, Chemical Industry Press, 2004; que se incorpora en la Descripción de la presente solicitud como referencia en este documento). En una realización, se utiliza una mezcla de óxido de aluminio y tamiz molecular como catalizador de craqueo. El tamiz molecular se puede seleccionar entre HY, H β , SAPO-31, HZSM-5, HZSM-22 o mezclas de las combinaciones aleatorias de cualquiera de los ingredientes anteriores. El contenido de tamiz molecular puede ser de aproximadamente el 5 al 70 % en peso. Después de mezclar el óxido de aluminio con un tamiz molecular, se añade un aglutinante (como polvo de Sesbania) para el moldeo por extrusión. El tamaño del catalizador de craqueo-desoxigenación moldeado depende de las condiciones reales del primer sector de reacción, como el diámetro de la torre de destilación catalítica. En una realización, la relación del diámetro equivalente del catalizador de craqueo-desoxigenación moldeado al diámetro de la torre de destilación catalítica debe ser inferior a 0,1.

No se requiere que la relación del catalizador de craqueo-desoxigenación a la materia prima que se introduce al primer sector de reacción esté limitada específicamente, sino que se determina de acuerdo con las condiciones reales de la aplicación. En una realización, la relación en masa del catalizador de craqueo-desoxigenación a aceites y grasas biológicas puede ser de aproximadamente 1:5 a 1:50 según la carga de proceso de la reacción, es decir, puede ser de 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50, etc. En una realización, la relación en masa del catalizador de craqueo-desoxigenación a aceites y grasas biológicas es preferiblemente de 1:20. En otra realización, la relación en masa de catalizador de craqueo-desoxigenación a aceites y grasas biológicas es preferiblemente de 1:10.

En algunas realizaciones, el craqueo-desoxigenación catalítica en la torre de destilación catalítica puede proseguir con calentamiento a aproximadamente 100-600 °C, para así obtener productos de craqueo-desoxigenación, como alquenos, alcanos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, etc... En una realización, el craqueo-desoxigenación prosigue a 100 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C o cualquier temperatura entre cualquiera de los dos valores anteriores. En este caso, la composición de los aceites de materias primas puede influir en la selección de la temperatura. La temperatura de craqueo-desoxigenación generalmente está determinada por el rango de destilación de los aceites de materias primas. En una realización, se prefieren aproximadamente 300-600 °C.

El producto de la torre de destilación catalítica se mezcla lo suficiente con hidrógeno gaseoso, y a continuación, la mezcla se guía hacia el segundo sector de reacción que contiene el catalizador de hidrodeseoxigenación para proseguir con la hidrodeseoxigenación catalítica.

El catalizador de hidrodeseoxigenación usado en el segundo sector de reacción es, entre otros, un catalizador metálico soportado. Otros catalizadores de hidrodeseoxigenación adecuados pueden encontrarse en el "Industrial Catalysts Handbook" (HUANG Zhongtao, Chemical Industry Press, 2004) and "Hydrotreating" (FANG Xiangchen, China Petrochemical Press, 2008) (el contenido de estos dos libros se incorporan en la Descripción de la presente solicitud como referencia en este documento). En una realización, el catalizador metálico soportado está compuesto por un soporte y un metal distribuido sobre el soporte, mientras que el metal puede ser un único metal, una mezcla de metales o una aleación. El metal puede ser un metal de transición en la tabla periódica de los elementos, seleccionado de un grupo que consiste en elementos metálicos del Grupo IIIB, Grupo IVB, Grupo VB, Grupo VIB, Grupo VIIIB y Grupo VIII. En una realización, se prefiere el Grupo VIII, y el metal se puede seleccionar entre Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, etc. En otra realización, el metal se puede seleccionar entre Ni, Co, Mo, W, Cu, Pd, Ru, Pt, etc. El contenido del metal es del 0,1-30 % en peso. El soporte se puede seleccionar entre un soporte de óxido con

doble estructura compuesta mesoporosa o material de carbono. En una realización, el soporte de óxido se puede seleccionar entre SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ o SiO₂-Al₂O₃-TiO₂.

5 La relación entre el catalizador de hidrodeshidrogenación y los reactivos que se introducen al segundo sector de reacción no debe limitarse específicamente, sino que se determina de acuerdo con las condiciones reales de operación.

10 En una realización, la hidrodeshidrogenación catalítica en el segundo sector de reacción prosigue con calentamiento a aproximadamente 200-400 °C, por ejemplo, a aproximadamente 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C o una temperatura entre cualquiera de los dos valores anteriores. En una realización, se prefiere una temperatura a aproximadamente 300-400 °C.

15 Respecto al estado de temperatura antes mencionada, el sistema operativo puede estar integrado. El gas residual y los residuos de desechos generados por el proceso pueden utilizarse para calefacción, lo que puede reducir el consumo de energía, evitar una contaminación secundaria y lograr los efectos del ahorro de energía y la protección del medio ambiente.

20 En una realización específica, después de que los aceites vegetales se introducen a un alambique de destilación para gasificar bajo calentamiento, los aceites vegetales gasificados prosiguen con el craqueo-desoxigenación catalítica en la torre de destilación catalítica. La temperatura del alambique de destilación se controla a 100-600 °C. La mezcla de tamiz molecular y óxido de aluminio se utiliza como un catalizador de craqueo-desoxigenación, y la relación del catalizador con respecto a los aceites se controla entre 1:5-1:20. Las etapas de las reacciones anteriores se pueden operar en lotes o se pueden operar de manera continua por medio de conmutación entre los alambiques de destilación. A continuación, el producto de craqueo-desoxigenación se mezcla con hidrógeno gaseoso a través de una bomba de alimentación y se introduce a un reactor de reacción equipado con un catalizador de hidrodeshidrogenación para la reacción, en el que se usa un catalizador de metal soportado o un catalizador de sulfuro de metal soportado como catalizador de hidrodeshidrogenación. En el reactor de reacción para la hidrodeshidrogenación, la temperatura de alimentación se controla a 200-400 °C; la presión parcial del hidrógeno gaseoso es de 1-6 MPa; la velocidad espacial volumétrica es de 0,5-4,0 h⁻¹; y la relación en volumen de hidrógeno/aceite es de 200:1-1200:1. Finalmente, se obtiene un combustible limpio a partir de aceites vegetales, que se pueden separar en gasolina y diésel de acuerdo con las temperaturas de las fracciones. En la presente invención, el gas seco y los residuos de desechos generados en el proceso de conversión de aceites vegetales pueden usarse como calentamiento auxiliar.

35 El combustible de biomasa producido de acuerdo con el proceso de la presente invención, tal como el diésel renovable, puede procesarse adicionalmente si se requiere. La isomerización puede disminuir el punto de condensación del combustible de biomasa y, por lo tanto, se puede obtener un combustible con buenas propiedades a baja temperatura.

40 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención en detalle. Debe entenderse que estos ejemplos se han presentado a modo de ejemplo solamente, y no limitan la presente invención.

Ejemplo 1

45 El aceite ácido de palma se usa como materia prima para el proceso de la presente invención.

50 Las propiedades básicas, el análisis de componentes y el rango de destilación del aceite ácido de palma se muestran en la Tabla 1. El aceite ácido de palma es sólido a temperatura ambiente, y su contenido de ácidos grasos libres es de hasta el 67 %. Como el contenido de ácidos grasos es demasiado alto, el aceite de palma no se puede tratar usando el proceso de hidrogenación directa en la técnica anterior (como se ha mencionado anteriormente, la técnica anterior solo muestra el combustible de hidrocarburo preparado mediante tratamientos de hidrogenación directa a partir de materias primas que contienen un 15 % de ácidos grasos libres como máximo). Sin embargo, el aceite de palma se puede procesar de acuerdo con la presente invención.

55 Tabla 1. Propiedades características básicas del aceite de ácido de palma

| | | |
|-----------------------------------|------------------------|---------|
| Apariencia | | Marrón |
| Contenido de humedad | % (m/m) | 1,18 |
| Densidad a 15,6 °C | g/cm ³ | 0,9285 |
| Contenido de azufre | mg/kg | <50 |
| Contenido de ácidos grasos libres | % | 67,1 |
| Contenido de grasa | % | 98,0 |
| Índice de yodo | gI ₂ /100 g | 51,6 |
| Composición de ácidos grasos | Ácido dodecanoico | % 11,49 |
| | Ácido hexadecanoico | % 24,97 |
| | Ácido octadecanoico | % 17,99 |

| | | | |
|----------------------|--------------------------------------|----|-------|
| | Ácido oleico | % | 31,02 |
| | Otros | % | 14,53 |
| Rango de destilación | | | |
| | Punto inicial de ebullición | °C | 309 |
| | Temperatura de recuperación del 50 % | °C | 387,6 |
| | Temperatura de recuperación del 90 % | °C | 546,5 |
| | Temperatura de recuperación del 95 % | °C | 581,1 |
| | Punto de ebullición final | °C | 587,4 |

El aceite ácido de palma se introduce en un alambique de destilación para gasificar bajo calentamiento, y a continuación se prosigue con un craqueo-desoxigenación catalítica en una torre de destilación catalítica. La temperatura del alambique de destilación se controla a 100-600 °C; la mezcla de tamiz molecular y óxido de aluminio se utiliza como catalizador de craqueo-desoxigenación; y la relación de catalizador a aceite se controla en el rango de 1-20. Las fracciones de gasolina y diésel (<360 °C) se separan según las temperaturas de las fracciones, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Distribución de los productos de craqueo-desoxigenación

| Rendimiento de las fracciones de gasolina y diésel (<360 °C) | Agua | Gas seco | Residuo |
|--|------|----------|---------|
| 80 % | 6 % | 10 % | 4 % |

Sobre la base de la comparación entre la Tabla 1 y la Tabla 2, se puede encontrar que el contenido de oxígeno del aceite de materia prima puede reducirse eliminando el oxígeno en forma de agua por medio de la etapa de craqueo-desoxigenación según la presente invención y, por lo tanto, la disminución de la generación de agua en la siguiente hidrogenación alarga la vida útil del catalizador de hidrogenación. Al mismo tiempo, el rendimiento de las fracciones de gasolina y diésel es de alrededor del 80 %.

A continuación, las fracciones de gasolina y diésel del proceso de craqueo-desoxigenación catalítica se mezclan con hidrógeno gaseoso, y la mezcla se introduce a un reactor de reacción equipado con un catalizador de hidrodeseoxigenación para reacción, en el cual se utiliza un catalizador metálico soportado o un catalizador de sulfuro metálico soportado como catalizador de hidrodeseoxigenación. Otras condiciones de reacción se enumeran en la Tabla 3, y el análisis de componentes para el combustible limpio obtenido se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3. Condiciones de hidrodeseoxigenación

| | | |
|---|-----------------|-----|
| Presión parcial de hidrógeno | MPa | 5,0 |
| Velocidad espacial volumétrica | h ⁻¹ | 1 |
| Relación de volumen de hidrógeno/aceite | | 800 |
| Temperatura de reacción | °C | 310 |
| Rendimiento líquido | % | 97 |

Tabla 4. Análisis de composición para combustible limpio

| | | | |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------|
| Apariencia | | Incoloro transparente | |
| Punto de condensación | °C | -3 | |
| Sulfuro de hidrógeno | mg/kg | 5,74 | |
| Acidez | mg KOH/g | 0,06 | |
| Densidad (20 °C) | kg/m ³ | 763,0 | |
| Índice de cetano | | 64 | |
| Rango de destilación | | | |
| | Punto inicial de ebullición | °C | 66,8 |
| | Temperatura de recuperación del 50 % | °C | 215,2 |
| | Temperatura de recuperación del 90 % | °C | 258,1 |
| | Temperatura de recuperación del 95 % | °C | 267,5 |
| | Punto de ebullición final | °C | 273,7 |

Como se muestra en la Tabla 4, las fracciones obtenidas a partir del craqueo-desoxigenación catalítica del aceite ácido de palma prosiguen con la hidrodeseoxigenación, y las fracciones obtenidas de esta manera tienen un índice de acidez de 0,06 mg KOH/g, que es mucho menor que el valor convencional de la Norma de biodiésel en China (en adelante, BD100). El contenido de azufre es inferior al valor convencional de la Norma de Diésel en GB (III) GB19147-2009 (en adelante, Diésel GB III) y el de la Norma Euro V EN590: 2004 (en adelante, Diésel Euro V). El índice de cetano es mucho más alto que los valores convencionales de Diésel GB III y Diésel Euro V. De acuerdo con el método de la presente invención, el combustible limpio obtenido del aceite de palma ácida es, de hecho, un excelente componente de mezcla para diésel.

Ejemplo 2

El aceite de jatrofa se utiliza como materia prima para el proceso de la presente invención. El aceite de jatrofa es líquido a temperatura ambiente, y las propiedades básicas, el análisis de los componentes y el rango de destilación del mismo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Características básicas del aceite de jatrofa

| | | |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Apariencia | | Amarillo transparente |
| Contenido de humedad | % (m/m) | <0,05 |
| Densidad a 15,6 °C | g/cm ³ | 0,9193 |
| Contenido de azufre | mg/kg | <50 |
| Contenido de ácidos grasos libres | % | 1,9 |
| Contenido de grasa | % | 99,6 |
| Índice de yodo | gI ₂ /100 g | 103 |
| Rango de destilación | | |
| Punto inicial de ebullición | °C | 405,6 |
| Temperatura de recuperación del 50 % | °C | 573,9 |
| Temperatura de recuperación del 90 % | °C | 591,7 |
| Temperatura de recuperación del 95 % | °C | 593,3 |
| Punto de ebullición final | °C | 603,5 |

El aceite de jatrofa se introduce en un alambique de destilación para gasificar bajo calentamiento, y a continuación se prosigue con el craqueo-desoxigenación catalítica en una torre de destilación catalítica. La temperatura del alambique de destilación se controla a 100-600 °C. La mezcla de tamiz molecular y óxido de aluminio se utiliza como catalizador de craqueo-desoxigenación. La proporción de catalizador respecto al aceite se controla en el rango de 1-20. Las fracciones de gasolina y diésel (<360 °C) se separan de acuerdo con las temperaturas de las fracciones, y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Distribución de los productos de craqueo-desoxigenación

| Rendimiento de las fracciones de gasolina y diésel (<360 °C) | Agua | Gas seco | Residuo |
|--|------|----------|---------|
| 78 % | 4 % | 13 % | 5 % |

Sobre la base de la comparación entre la Tabla 5 y la Tabla 6, se puede encontrar que el contenido de oxígeno de la materia prima de aceite puede reducirse eliminando el oxígeno en forma de agua por medio de la etapa de craqueo-desoxigenación de acuerdo con la presente invención y, por lo tanto, la disminución de la generación de agua en la siguiente hidrogenación alarga la vida útil del catalizador de hidrogenación. Al mismo tiempo, el rendimiento de las fracciones de gasolina y diésel es de alrededor del 78 %.

A continuación, las fracciones de gasolina y diésel del proceso de craqueo-desoxigenación catalítica se mezclan con hidrógeno gaseoso, y la mezcla se introduce a un reactor de reacción equipado con un catalizador de hidrogenación para reacción, en el que se utiliza un catalizador metálico soportado o un catalizador de sulfuro metálico soportado como catalizador de hidrogenación. Otras condiciones de reacción se enumeran en la Tabla 7, y el análisis de componentes para el combustible limpio obtenido se muestra en la Tabla 8.

Tabla 7. Condiciones de hidrogenación

| | | |
|---|-----------------|-----|
| Presión parcial de hidrógeno | MPa | 5,0 |
| Velocidad espacial volumétrica | h ⁻¹ | 1 |
| Relación de volumen de hidrógeno/aceite | | 800 |
| Temperatura de reacción | °C | 310 |
| Rendimiento líquido | % | 98 |

Tabla 8. Análisis de composición para combustible limpio

| | | |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Apariencia | | Incoloro transparente |
| Punto de condensación | °C | -15 |
| Sulfuro de hidrógeno | mg/kg | 7,7 |
| Acidez | mg KOH/g | 0,04 |
| Densidad a 20 °C | kg/m ³ | 783,7 |
| Índice de cetano | | 43,4 |
| Rango de destilación | | |
| Punto inicial de ebullición | °C | 101,2 |
| Temperatura de recuperación del 50 % | °C | 250,1 |
| Temperatura de recuperación del 90 % | °C | 323,9 |
| Temperatura de recuperación del 95 % | °C | 350,2 |
| Punto de ebullición final | °C | 372,6 |

Como se muestra en la Tabla 8, el índice de acidez del combustible obtenido del aceite de jatrofa es mucho más bajo que el valor convencional de BD100; el contenido de azufre es inferior al valor convencional de Diésel GB III y al de Diésel Euro V; y el índice de cetano alcanza los estándares para diésel de grado III.

5 El Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 proporcionan aplicaciones de aceites y grasas animales y vegetales no comestibles que son los más difíciles de manejar o los más fáciles de manejar. Al utilizar el proceso de la presente solicitud, los dos ejemplos pueden producir combustible limpio con excelentes propiedades. También se muestra que el proceso de la presente invención no es exigente con las materias primas de los aceites y grasas biológicas, y el proceso es aplicable a todo tipo de aceites y grasas biológicas. Incluso se puede usar aceite ácido de palma, que es el más difícil de manejar en la técnica, para producir combustible limpio de alta calidad utilizando el proceso de la presente invención.

15 El combustible limpio preparado de acuerdo con la presente invención comprende C_8-C_{24} como sus componentes principales de la cadena de carbono. El índice de cetano del combustible limpio es más alto que el diésel de petróleo tradicional. El combustible limpio tiene una densidad más baja y sustancialmente no contiene azufre, nitrógeno o hidrocarburos aromáticos. Basado en las propiedades características anteriores, el combustible limpio producido de acuerdo con la presente invención es un componente de mezcla ideal y de alta calidad de diésel, que se puede mezclar con un aceite de bajo valor (con un índice de cetano más bajo) producido por hidrogenación de aceite de ciclo catalítico ligero, para producir diésel ultra bajo en azufre que cumpla con los requisitos de las normas relevantes.

Ejemplo 3

25 Se proporciona un ejemplo para producir combustible limpio de acuerdo con la presente invención a nivel de aplicación en la industria.

30 Refiriéndose a la Figura 1, las materias primas de aceites y grasas biológicas se introducen en el alambique de destilación 1 y se calientan, y a continuación se guían hacia la torre de destilación catalítica 2, que está equipada con un catalizador de craqueo-desoxigenación. El craqueo-desoxigenación de los aceites y grasas biológicas tiene lugar a una cierta temperatura. Las fracciones de gasolina y diésel así obtenidas de la torre de destilación catalítica 2 se introducen al reactor de reacción de hidrorrefinado 7, en el que las fracciones de gasolina y diésel de la torre de destilación catalítica 2 se mezclan con hidrógeno gaseoso a través de una bomba de alimentación 5, y a continuación entran en el reactor de reacción de hidrorrefinado 7 después de ser calentado por un intercambiador de calor y el horno de calentamiento 6.

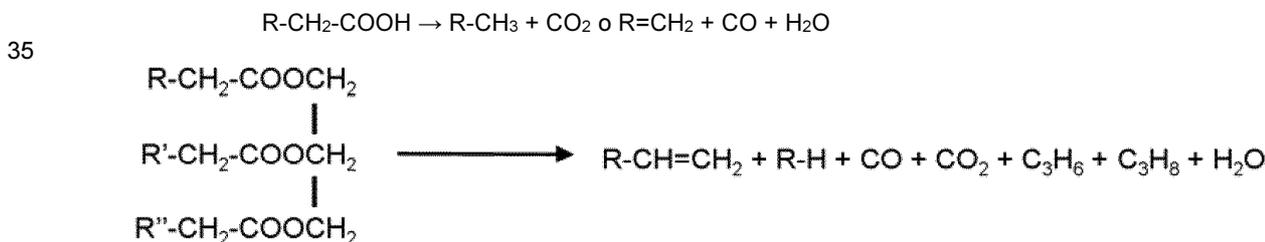
35 El catalizador de hidrodeseoxigenación está equipado en el reactor de reacción de hidrorrefinado 7. A una temperatura predeterminada, las fracciones de la torre de destilación catalítica 2 se introducen en el reactor de reacción de hidrorrefinado 7 y prosiguen con una hidrodeseoxigenación catalítica con hidrógeno gaseoso. Finalmente, el producto obtenido se introduce a la torre de destilación atmosférica 9 y se fracciona para producir combustible limpio, como gasolina, diésel y similares.

45 En el proceso de la presente invención, a través de un craqueo-desoxigenación catalítica, se escinde primero una gran cantidad de enlaces C-O contenidos en aceites y grasas biológicas y a continuación, a través de una hidrodeseoxigenación catalítica, se obtiene un combustible limpio final. El proceso de la presente invención reduce efectivamente el consumo de hidrógeno que se requiere para la hidrogenación. Basado en la comparación entre la presente invención y los procesos en la técnica anterior, es decir, un proceso de dos etapas de hidrodeseoxigenación directa y a continuación hidroisomerización para aceites y grasas biológicas, o un proceso de una etapa que combina hidrodeseoxigenación e hidroisomerización, el consumo de hidrógeno gaseoso se reduce hasta en un 50 % por la presente invención. Sobre la base de la comparación entre la presente invención y el proceso de transesterificación en la técnica anterior, la presente invención no requiere alcoholes de bajo contenido de carbono y no genera subproducto de glicerol. El proceso de la presente invención es simple de operar y reduce el costo significativamente.

55

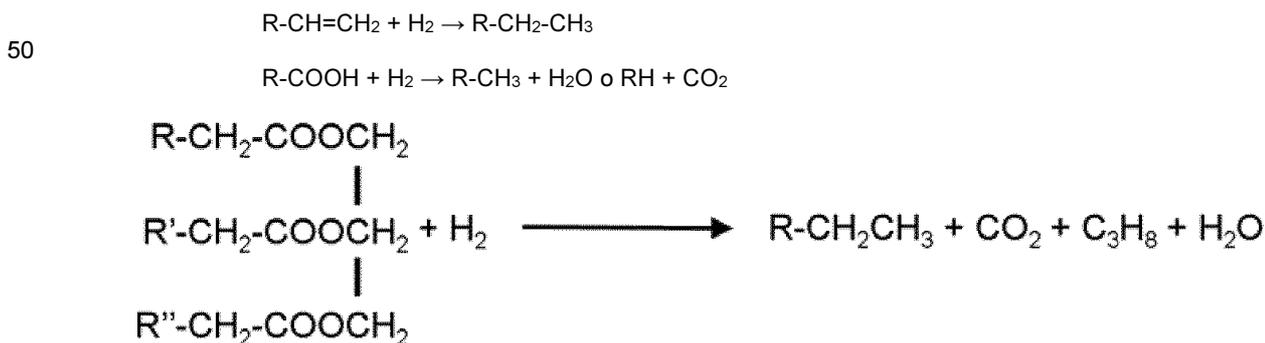
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar combustible utilizando aceites y grasas biológicas, que comprende:
 5 calentar materias primas de aceites y grasas biológicas en un alambique de destilación para obtener materias primas calentadas;
- (a) guiar dichas materias primas calentadas a una torre de destilación catalítica en la que se lleva a cabo una
 10 reacción de craqueo-desoxigenación catalítica de dichas materias primas calentadas en presencia de un catalizador de craqueo-desoxigenación;
- (b) mezclar el producto de la etapa (a) con hidrógeno gaseoso; y
- (c) proseguir con una reacción de hidrodeshoxigenación catalítica para la mezcla de la etapa (b) calentando en
 15 presencia de un catalizador de hidrodeshoxigenación.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de craqueo-desoxigenación se selecciona
 20 entre óxido de aluminio, tamiz molecular o una mezcla de los mismos, y el tamiz molecular son uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en HY, H β , SAPO-31, HZSM-5, y HZSM-22.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de craqueo-desoxigenación es una mezcla
 25 de óxido de aluminio y tamiz molecular, y el contenido del tamiz molecular es del 5-70 % en peso.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de craqueo-desoxigenación es un
 catalizador formado, y la relación entre el diámetro equivalente del catalizador de craqueo-desoxigenación y el
 diámetro de la torre de destilación catalítica es inferior a 0,1.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en masa del catalizador de craqueo-
 30 desoxigenación en la etapa (a) a los reactantes de la etapa (a) se selecciona de un grupo que comprende 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30, 1:40, y 1:50.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el estado de calentamiento de la etapa (a) es de 100-
 600 °C.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende las siguientes reacciones:



en las que R es un alquilo C₁₀₋₂₂.

- 40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrodeshoxigenación comprende un catalizador metálico soportado, y el metal son uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en los elementos metálicos del Grupo IIIB al Grupo VIII, y sus aleaciones.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el estado de calentamiento de la etapa (c) es de 200-
 45 400 °C.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (c) comprende las siguientes reacciones:



en las que R es un alquilo C₁₀₋₂₂.

- 5 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas seco generado por el método se usa para el calentamiento auxiliar en las etapas (a) y (c).
- 10 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto de la etapa (a) pasa a través de una bomba de alimentación antes de mezclarse con hidrógeno gaseoso en la etapa (b), y a continuación ingresa en un reactor de reacción para su hidrorrefinado a través de un intercambiador de calor y prosigue con la etapa (c) en el reactor de reacción.
- 15 13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende además la operación de destilación.
- 20 14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el estado de calentamiento de los alambiques de destilación está entre 100 °C y 600 °C, el catalizador de craqueo-desoxigenación es una mezcla de óxido de aluminio y tamiz molecular y la relación en masa del catalizador de craqueo-desoxigenación a los reactivos de la etapa (a) está entre 1:5 y 1:20.
- 25 15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (c) tiene lugar en un reactor de reacción para hidrorrefinado, en el que el catalizador de hidrodeseoxigenación es un catalizador metálico soportado, el estado de calentamiento en el reactor de reacción es de 200-400 °C, la presión parcial para el hidrógeno gaseoso es de 1-6 MPa, la velocidad espacial volumétrica es de 0,5-4,0 h⁻¹ y la relación de volumen de hidrógeno/aceite es 200-1200:1.

