

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 173**

51 Int. Cl.:

C11C 1/04 (2006.01)

C11C 3/12 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2008** **PCT/EP2008/009963**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2009** **WO09089866**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2008** **E 08870561 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 2229430**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hidrocarburos**

30 Prioridad:

14.01.2008 DE 102008004406

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

19.09.2019

73 Titular/es:

**AIR LIQUIDE GLOBAL E&C SOLUTIONS
GERMANY GMBH (100.0%)
Olof-Palme-Strasse 35
60439 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**PALAU SCHEK, NORBERT;
TRABOLD, PETER;
HEURICH, HELMUT y
HOFFMANN, MANFRED**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 725 173 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 preparación de hidrocarburos

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hidrocarburos a partir de ésteres de glicerol de ácidos grasos contenidos en grasas animales o aceites vegetales.

5 En relación con la escasez de petróleo crudo se buscan fuentes de materias primas alternativas para la producción de combustibles. Así, se procede de manera creciente a desarrollar a partir de materias primas naturales, tales como, por ejemplo, aceite de colza, aceite de palma o similares, combustibles biológicos que son agregados a los combustibles minerales. Para ello, ésteres de glicerol (triglicéridos) que, entre otros, se obtienen mediante prensado y/o extracción a partir de frutos oleaginosos y semillas oleaginosas, se hacen reaccionar, en una hidrogenación catalítica, para dar hidrocarburos saturados, ampliamente no ramificados. La cadena principal de glicerol se convierte durante la hidrogenación en propano, de modo que no se puede obtener material de alto valor alguno. Además, los dobles enlaces son saturados por hidrógeno. En este caso, los grupos carboxilo son saturados asimismo mediante hidrógeno. Dado que los ésteres brutos contienen impurezas que perturban a la hidrogenación, en función de la materia prima y del catalizador utilizados es necesaria una compleja purificación.

15 En la Fig. 1 se representa esquemáticamente un procedimiento conocido de este tipo. Los ésteres de glicerol de ácidos grasos brutos se purifican en un proceso multi-etapa, en el que mediante desmucilagínación se separan metales y fosfátidos hasta una proporción de < 20 ppm de fosfátidos. En el subsiguiente blanqueo, la porción de los fosfátidos puede reducirse hasta 5 ppm. Mediante desacidificación térmica se separan finalmente ácidos grasos libres. Los ésteres de glicerol de ácidos grasos obtenidos se hidrogenan a continuación bajo la adición de hidrógeno, resultando una mezcla a base de hidrocarburos saturados y propano, la cual se separa por destilación. Los hidrocarburos de elevado peso molecular pueden ser entonces purificados adicionalmente o bien agregados directamente a los combustibles. La purificación adicional del propano solo merece la pena en casos excepcionales, por lo tanto el mismo puede ser aprovechado en todo caso térmicamente como gas calefactor. En conjunto, resulta un rendimiento no satisfactorio desde un punto de vista de rentabilidad, dado que la mayoría de las veces el valor de los hidrocarburos saturados obtenidos es más bajo que el valor de los materiales de partida.

20 Un procedimiento similar se conoce del documento EP 1 728 844 A1, en el que a partir de materiales de partida biológicos, tales como aceite de maíz, colza, soja o palma, mediante tratamiento previo con ayuda de una resina intercambiadora de iones de carácter ácido se separa una parte de las impurezas y se genera una primera corriente, la cual es hidrogenada a continuación con el fin de obtener un producto de reacción con una fracción de hidrocarburos que presenta n-parafinas útiles como diésel.

También a partir de la patente US 4.992.605 se conoce un procedimiento para la preparación de hidrocarburos de alto valor para su agregación a combustible diésel, hidrogenando catalíticamente aceites vegetales con el fin de transformar los materiales de partida en parafinas no ramificadas de mayor cadena.

35 También estos procedimientos tienen en común, sin embargo, que los aceites vegetales deben ser sometidos, antes de la hidrogenación, a una purificación previa compleja, dado que el catalizador es propenso a la subsiguiente hidrogenación frente a impurezas. Una calidad oscilante de la purificación puede conllevar en este caso una actividad reducida del catalizador, una menor disponibilidad de la instalación de producción y, por lo tanto, costos más elevados. Mediante la purificación se pierden, además, en parte ésteres brutos de los materiales de partida, de modo que sufre la eficacia del procedimiento. La cadena principal de glicerol se hidrogena para formar propano, el cual, en virtud de su bajo valor, puede ser utilizado en todo caso térmicamente. Además, a la hidrogenación de la cadena principal de glicerol está unido un elevado consumo de hidrógeno, con lo que aumentan los costos de funcionamiento. No pueden emplearse grasas de escaso valor con el fin de no dañar el catalizador durante la hidrogenación.

45 El documento US 2007/0135663 A1 describe un procedimiento para la preparación de aceites que forman la base para sustancias lubricantes. Para ello, primeramente se hidroliza un aceite vegetal, que están contenidos en los restos de cadena larga de los ácidos grasos, son saturados. A continuación, el ácido esteárico se mezcla con biodiésel y la mezcla se cetona. La cetona resultante se hidrogena para formar parafina C₃₅ lineal. Bajo hidrógeno tiene lugar a continuación una isomerización. Como etapa de purificación final está prevista una filtración de la parafina isomerizada.

50 El documento FR 862 678 describe un procedimiento en el que aceites o grasas son craqueados para formar hidrocarburos mediante calentamiento en una atmósfera inerte en presencia de un baño de metal líquido que actúa como catalizador. En este caso, por ejemplo un proceso de este tipo puede discurrir con éxito en un baño de plomo líquido, también como cuando como educto se utilicen ácidos grasos. Estos ácidos grasos se caracterizan en el sentido de que proceden de la hidrólisis de aceite de cacahuete. No está prevista una hidrogenación de los ácidos grasos.

El documento FR 873 112 enseña una hidrogenación de ácidos grasos en presencia de un catalizador de hidrogenación para la preparación de combustible a partir de grasa vegetal. En este caso, primeramente las moléculas de grasa se separan mediante hidrólisis en glicerol y ácido graso.

- 5 A continuación, estos ácidos grasos se ponen en contacto con un catalizador y se calientan y, con ello, disocian óxidos de carbono, hidrógeno y metano. Los hidrocarburos que resultan de esta manera a partir de los ácidos grasos pueden aprovecharse como combustible. Como catalizador se utilizan derivados de cloruros de metales.

En el documento XP-002519474 se muestra un diagrama para un procedimiento para la producción de aceites alimenticios o margarina. En este caso, los fosfátidos obtenidos después de la preparación de la materia prima y de la extracción, se separan por lavado con agua del aceite bruto y se continúan elaborando para formar lecitina.

- 10 Luego tiene lugar una saturación de dobles enlaces con hidrógeno en las cadenas de ácidos grasos de las moléculas de triglicéridos, conservándose las moléculas de triglicéridos.

- 15 El documento EP 1 681 337 A1 describe finalmente un procedimiento para la preparación de hidrocarburos a partir de grasas vegetales o animales, que son adecuados para su agregación a combustible diésel. Para ello, un educto, el cual se obtiene a partir de una materia prima renovable y contiene ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos, se pone en contacto con un catalizador heterogéneo del Grupo 8. En este caso, el metal del Grupo 8 está presente en forma metálica, como óxido de metal, como material mesoporoso, a partir de soportes con contenido en carbono o aplicado sobre un soporte de catalizador estructurado. Mediante este catalizador se lleva a cabo entonces una reacción de descarboxilación / descarbonilación a una temperatura de 200 a 400 °C y una presión de 0,1 a 15 MPa. Con ello, se separa de la molécula grasa oxígeno en forma de CO y CO₂ y, con ello, la grasa se transforma en hidrocarburo. Con el fin de mantener la eficacia del catalizador, se agrega hidrógeno a la materia prima.

El documento US 2007/010 682 A1 describe un procedimiento para la preparación de hidrocarburos a partir de una corriente de educto que contiene al menos 5 % en peso de ácidos grasos libres. La corriente de educto se mezcla con un diluyente y se hidrogena catalíticamente a una temperatura de 200 a 400 °C en un catalizador con un contenido elevado en azufre.

- 25 El documento EP 2 097 496 A2 describe un procedimiento para la transformación directa de biomasa lipídica en un combustible para vehículos, comprendiendo este procedimiento tres etapas. En una etapa (A) tiene lugar una hidrólisis térmica en una biomasa lipídica con el fin de formar una corriente de producto que comprende un ácido graso libre y de formar una corriente de producto secundario que comprende glicerol. A la segunda etapa (B) se le une una desoxigenación catalítica de la corriente de ácido graso libre a través de una vía de reacción de descarboxilación y/o de una vía de reacción de descarbonilación, con el fin de formar una corriente de producto que comprende un n-alcano. Finalmente, en la etapa (C) le siguen la realización de una o varias etapas de reforma en la corriente de n-alcano, con el fin de formar una corriente de producto que comprende una mezcla de compuestos hidrocarbonados, elegidos del grupo consistente en n-alcenos, isoalcenos, compuestos aromáticos y cicloalcenos.

- 35 Misión de la invención es, por lo tanto, evitar las desventajas arriba mencionadas y proporcionar un procedimiento rentable para la producción de hidrocarburos a partir de materiales de partida biológicos.

- 40 Este problema se resuelve con las características de la reivindicación 1. En esencia, los ésteres de glicerol de ácidos grasos se someten, sin preparación, directamente a una disociación hidrolítica y se separan en una primera corriente con contenido en glicerol y agua y en una segunda corriente con contenido en ácidos grasos libres. Esta etapa posibilita el empleo de materiales de partida impurificados y, por lo tanto, más económicos. Los ácidos grasos libres de la segunda corriente son hidrogenados entonces con hidrógeno para formar hidrocarburos saturados. Mediante la renuncia a la purificación previa necesaria en el estado de la técnica resulta un ahorro esencial de los costos. El glicerol es retirado directamente después de la disociación hidrolítica, de modo que ya no recorre la etapa de hidrogenación. Únicamente se hidrogenan los ácidos grasos libres, de modo que mediante la separación del glicerol a partir de la corriente de partida resulta un consumo menor de hidrógeno para la hidrogenación.

- 45 Los materiales base habituales para la producción de biodiésel a partir de aceite de colza, aceite de palma o similares son triglicéridos que se disocian mediante la hidrólisis en glicerol y ácidos grasos libres.

La separación de los ácidos grasos del glicerol después de la hidrólisis tiene lugar, de acuerdo con la invención, mediante una separación de fases líquido-líquido.

- 50 La primera corriente con contenido en glicerol y agua se concentra por evaporación, en un perfeccionamiento de la invención, a continuación hasta una concentración de glicerol de > 80 % en peso, de preferencia aproximadamente 88 % en peso. El agua obtenida en la evaporación puede ser devuelta entonces a la hidrólisis, con lo cual se reduce de manera correspondiente la aportación del agua de disociación requerida para la hidrólisis. El glicerol obtenido puede utilizarse de esta manera, sin tratamiento ulterior, como residuo aprovechable.

Si el glicerol está pensado para un uso en la industria farmacéutica, entonces puede purificarse mediante destilación a una concentración de > 95 % en peso, preferiblemente de hasta 99,8 % en peso y, a continuación, ser blanqueado con carbón activo. Esto aumenta considerablemente el valor de la venta del glicerol.

5 La segunda corriente obtenida en la hidrólisis es separada, en caso necesario, antes de la hidrogenación, preferiblemente mediante destilación o rectificación, en una tercera corriente que contiene esencialmente los ácidos grasos, y en una cuarta corriente que contiene impurezas. A la hidrogenación se la aporta, por consiguiente, una corriente esencialmente pura de ácidos grasos libres con el fin de proteger al catalizador previsto para la hidrogenación. El residuo pesado de la destilación, que contiene las impurezas, es expulsado, de acuerdo con la invención o bien es devuelto a la hidrólisis en parte para el aumento del rendimiento.

10 Los ácidos grasos purificados son hidrogenados con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación habitual, para formar hidrocarburos saturados, en particular n-parafinas.

En función de la finalidad de uso de los hidrocarburos saturados obtenidos, estos pueden isomerizarse, al menos en parte, en isoparafinas. Las n-parafinas encuentran, sin embargo, también sin reacción ulterior alguna, aplicación en sectores especiales.

15 Los hidrocarburos saturados se utilizan a continuación preferiblemente como sustancias aditivas en la producción de gasolina o diésel.

20 La instalación adecuada para llevar a cabo el procedimiento arriba descrito comprende un reactor de hidrólisis en el que los ésteres de glicerol de ácidos grasos con agua se separan en una primera corriente con contenido en glicerol y agua, y en una segunda corriente con contenido en ácidos grasos libres, y en un reactor de hidrogenación, en el que se hidrogenan los ácidos grasos con hidrógeno para formar hidrocarburos saturados.

A continuación del reactor de hidrólisis está prevista una instalación de evaporación para la separación del glicerol del agua. A través de una tubería de retorno, el agua obtenida de esta manera puede ser devuelta al reactor de hidrólisis.

25 El grado de pureza del glicerol se aumenta de acuerdo con la invención en una primera etapa de destilación hasta más de 99 % en peso, de modo que pueda encontrar uso en la industria farmacéutica.

Entre el reactor de hidrólisis y el reactor de hidrogenación está previsto un segundo dispositivo de destilación en el que la segunda corriente es separada en una tercera corriente que contiene esencialmente los ácidos grasos, y en una cuarta corriente que contiene impurezas.

30 El segundo dispositivo de destilación está unido con el reactor de hidrólisis a través de una tubería de retorno, con el fin de devolver al reactor de hidrólisis en parte, para el aumento del rendimiento, la cuarta corriente que contiene las impurezas, pero también todavía ésteres de ácidos grasos que no han reaccionado.

A continuación del reactor de hidrólisis está prevista una instalación de isomerización en la que al menos se isomeriza una parte de las n-parafinas que resultan mediante la hidrogenación, dado que en algunos casos de aplicación se requieren también hidrocarburos ramificados.

35 Perfeccionamientos, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención resultan también a partir de la siguiente descripción de ejemplos de realización y del dibujo. En este caso, todas las características descritas y/o representadas en imágenes son por sí solas o en una combinación arbitraria el objeto de la invención, independientemente de su recopilación en las reivindicaciones o su dependencia.

Muestran:

40 La Fig. 1, esquemáticamente una instalación para la producción de hidrocarburos saturados según el estado de la técnica,

la Fig. 2, esquemáticamente una instalación para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención y

la Fig. 3, esquemáticamente una segunda instalación para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención.

45 En la Fig. 2 se representa una primera instalación para la producción de hidrocarburos saturados a partir de materias primas naturales, tales como a partir de aceite de palma, aceite de colza, sebo, grasas usadas o similares consistente en ésteres de glicerol de ácidos grasos.

Los ésteres de glicerol de ácidos grasos se someten, sin purificación previa, en un reactor de hidrólisis 1 a una separación hidrolítica. La hidrólisis tiene lugar con ayuda de agua de separación, que es incorporada en el reactor de

hidrólisis 1 a través de una tubería de agua 2, por ejemplo con una presión de 65 bares y una temperatura de aproximadamente 250 °C. En lugar del agua de separación puede utilizarse para la hidrólisis también vapor de agua o una mezcla de agua líquida y en forma de vapor. Los ésteres de glicerol de ácidos grasos se disocian preferiblemente en más de un 98 %, en particular incluso en más de un 99 %, y se separan, mediante separación de fases líquido-líquido, en una primera corriente que contiene glicerol y agua y en una segunda corriente que contiene ácidos grasos libres e impurezas.

El glicerol y el agua son aportados a través de una tubería 3 a una instalación de evaporación 4, en la que la primera corriente, que contiene aproximadamente 12 a 32 % de glicerol, se evapora hasta una concentración de glicerol de aproximadamente 88 % en peso. El agua obtenida de este modo se devuelve a través de una tubería de retorno 5 al reactor de hidrólisis 1 y sustenta la hidrólisis, de modo que se puede reducir de manera correspondiente la cantidad del agua de separación aportada a través de la tubería de agua 2.

En el caso de una ejecución preferida de la invención, el glicerol obtenido en la instalación de evaporación 4 se purifica en un primer dispositivo de destilación 6 hasta una concentración de > 99 % en peso y, a continuación, se blanquea con carbón activo, de modo que puede encontrar uso como glicerol farmacéutico.

La segunda corriente con contenido en ácidos grasos brutos libres que sale del reactor de hidrólisis 1 a través de una tubería 7 es separada ampliamente de impurezas, en caso necesario, en un segundo dispositivo de destilación 8 y es separada en una tercera corriente, que contiene esencialmente los ácidos grasos, y en una cuarta corriente que contiene esencialmente las impurezas. La cuarta corriente puede ser devuelta al reactor de hidrólisis 1 a través de una tubería de retorno 9, con el fin de aumentar el rendimiento. Al menos una parte de la cuarta corriente es evacuada a través de una tubería de extracción 10.

La tercera corriente con contenido en ácidos grasos libres, que sale del segundo dispositivo de destilación 8, es aportada a un reactor de hidrogenación 11 eventualmente multi-etapa en el que los ácidos grasos libres son hidrogenados mediante la adición de un agente de hidrogenación adecuado, en particular de hidrógeno (H₂), en presencia de un catalizador de hidrogenación comercialmente adquirible, por ejemplo de un catalizador de cobalto, paladio o platino sobre un soporte de óxido de aluminio o silicio, para formar hidrocarburos saturados de cadena larga (n-parafinas) que luego se pueden utilizar como combustibles de gasolina o diésel o se pueden agregar a estos. En función del caso de aplicación, estos hidrocarburos saturados no son isomerizados, o lo son en parte o por completo en una etapa consecutiva.

En el caso de la forma de realización modificada, mostrada en la Fig. 3, a continuación del reactor de hidrogenación 11 está prevista una instalación de isomerización 12, a la cual se aporta al menos una parte de los hidrocarburos saturados obtenidos mediante la hidrogenación, con el fin de obtener hidrocarburos saturados (isoparafinas) ramificados mediante isomerización que pueden utilizarse, en particular, en combustibles diésel. Los restantes hidrocarburos saturados lineales pueden ser aportados a otros usos adecuados.

Por consiguiente, con la invención se propone un procedimiento rentable para la producción de hidrocarburos saturados como combustible. A diferencia del estado de la técnica, no se requiere una purificación previa compleja delante del reactor de hidrogenación 11. El glicerol es separado mediante disociación hidrolítica y puede utilizarse como residuo aprovechable. Dado que en el caso de la invención no tiene lugar hidrogenación alguna del glicerol, se puede reducir claramente la cantidad del hidrógeno aportado al reactor de hidrogenación 11.

Como materiales de partida para la instalación de acuerdo con la invención se adecuan los frutos oleaginosos y las semillas oleaginosas utilizados habitualmente para los combustibles biológicos, pero también grasas animales y grasas usadas. Con ello, puede continuar aumentándose el sector de aplicación de la invención.

Ejemplo

Con el fin de ilustrar la rentabilidad del procedimiento de acuerdo con la invención, en un ejemplo de cálculo se incorporaron en el reactor de hidrólisis 1, 250 kt/a de ésteres de glicerol de ácidos grasos. Después de la separación y evaporación del glicerol, se obtuvieron 28 a 34 kt/a de glicerol (en función del material de partida) de una concentración de 88 % en peso.

Al reactor de hidrogenación 11 se aportaron 226 kt/a de ácido graso, resultando con respecto al estado de la técnica un ahorro del hidrógeno a aportar al reactor de hidrogenación en una cuantía de hasta 30 %.

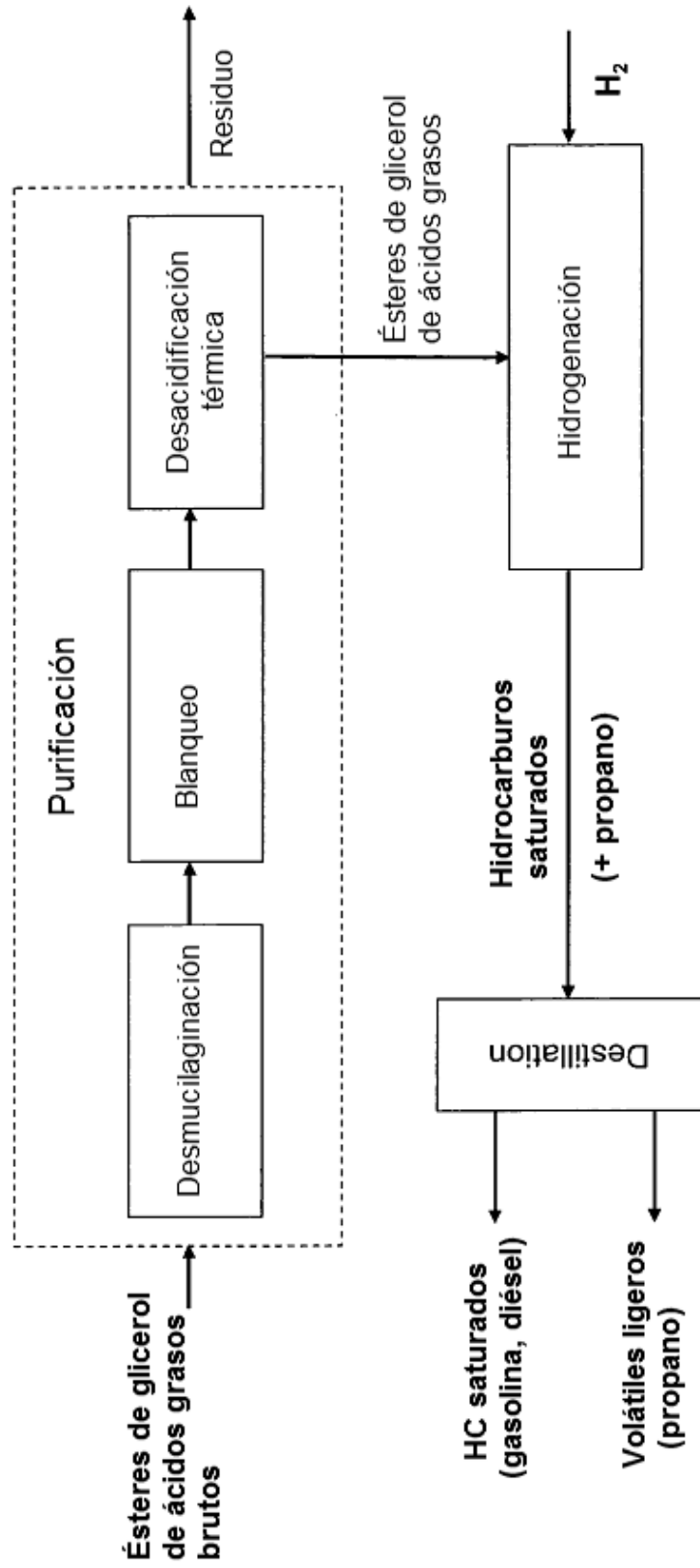
Lista de símbolos de referencia

	1	reactor de hidrólisis
	2	tubería de agua
5	3	tubería
	4	instalación de evaporación
	5	tubería de retorno
	6	primer dispositivo de destilación
	7	tubería
10	8	segundo dispositivo de destilación
	9	tubería de retorno
	10	tubería de evacuación
	11	reactor de hidrogenación
15	12	instalación de isomerización

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de hidrocarburos a partir de ésteres de glicerol de ácidos grasos contenidos en grasas o aceites grasos,
 - 5 en donde los ésteres de glicerol de ácidos grasos se separan mediante disociación hidrolítica en una primera corriente con contenido en glicerol y agua y en una segunda corriente con contenido en ácidos grasos libres,

en donde la separación en la primera y segunda corrientes tiene lugar mediante separación de fases líquido-líquido, y
 - 10 en donde los ácidos grasos libres de la segunda corriente se hidrogenan con un agente hidrogenante adecuado para formar hidrocarburos saturados, caracterizado por que la primera corriente se evapora hasta una concentración de glicerol de > 80 % en peso, preferiblemente de 85 a 90 % en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el agua obtenida en la evaporación es devuelta a la hidrólisis.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el glicerol se purifica mediante destilación hasta una concentración de > 95 % en peso, preferiblemente > 99 % en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la segunda corriente se separa, antes de la hidrogenación, en una tercera corriente que contiene esencialmente los ácidos grasos, y en una cuarta corriente que contiene impurezas, teniendo lugar la separación en la tercera y cuarta corrientes
20 preferiblemente mediante destilación o rectificación, en donde la tercera corriente se hidrogena preferiblemente con hidrógeno para formar hidrocarburos saturados, en particular parafinas, y en donde la cuarta corriente con contenido en impurezas se devuelve preferiblemente en parte al reactor de hidrólisis.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrogenación tiene lugar en presencia de un catalizador de hidrogenación.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos saturados son isomerizados, al menos en parte, en isoparafinas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos saturados se utilizan como sustancias aditivas en la producción de gasolina o diésel.



ESTADO DE LA TÉCNICA

Fig. 1

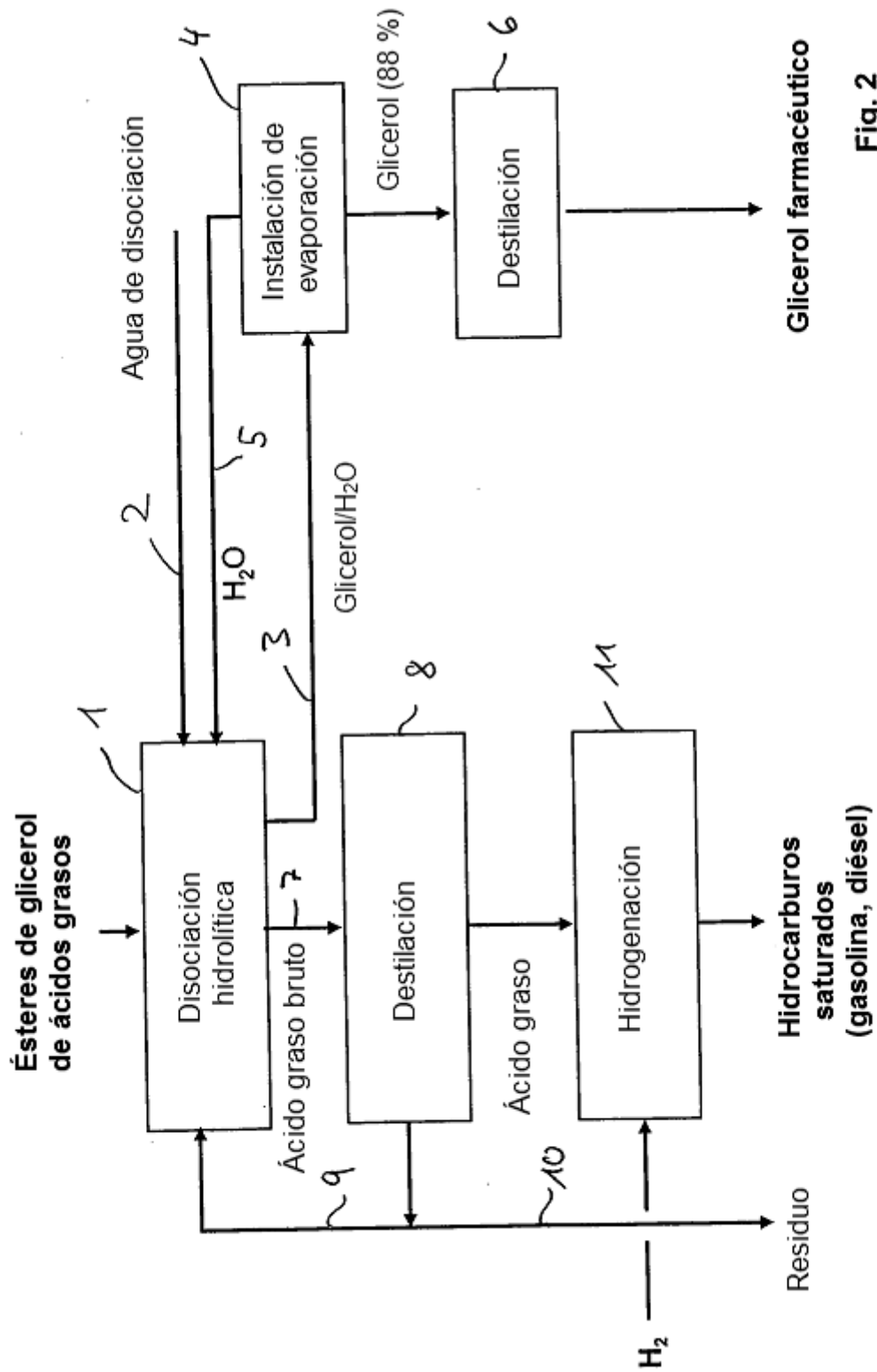


Fig. 2

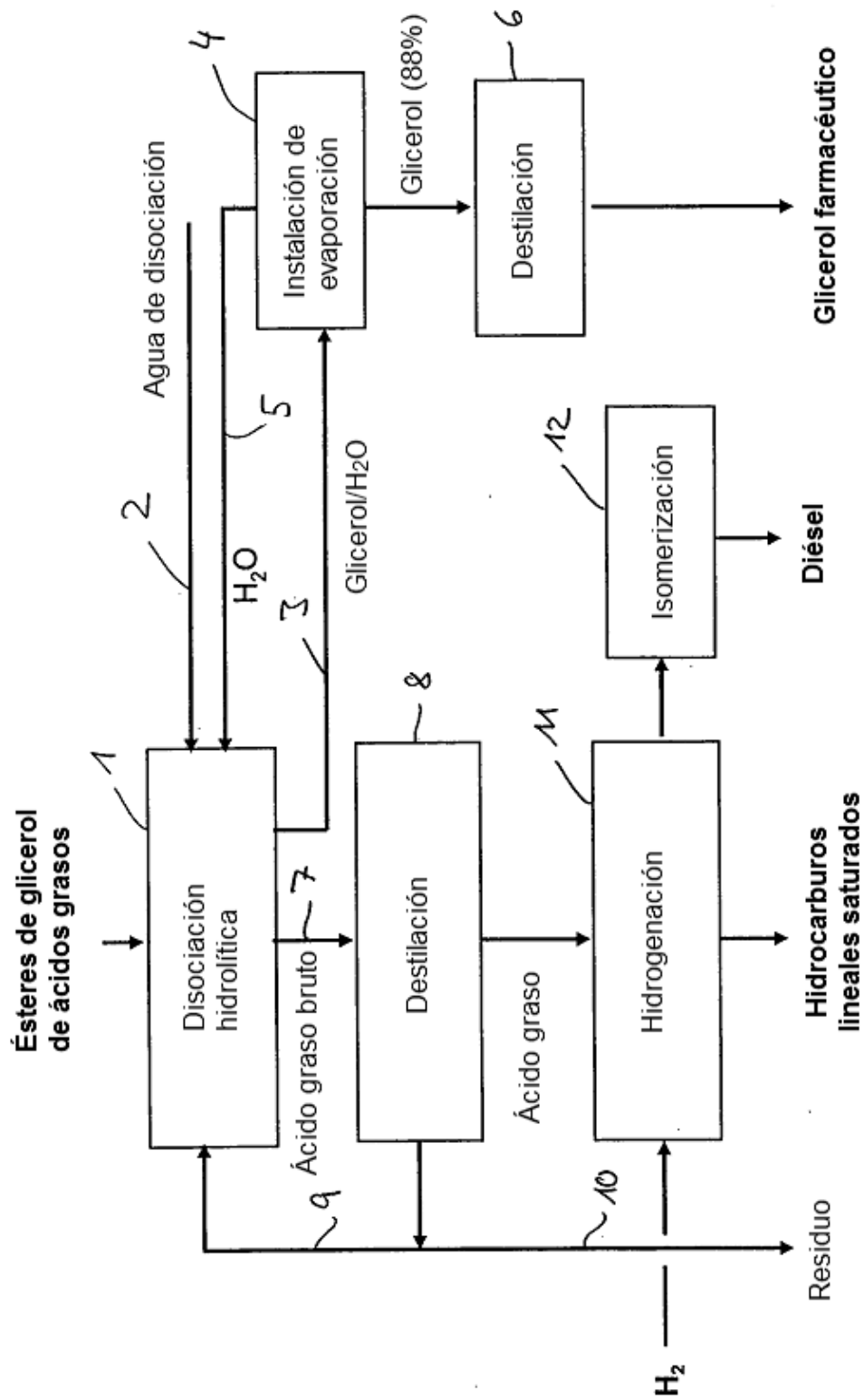


Fig. 3