

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 659**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01)
C08H 7/00 (2011.01)
C10G 1/00 (2006.01)
C12P 7/64 (2006.01)
D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2015 PCT/SE2015/051164**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17078582**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2015 E 15907898 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 3371279**

54 Título: **Un proceso para producir un producto hidrocarbonado a partir de aceite de lignina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2020

73 Titular/es:
**SCA FOREST PRODUCTS AB (100.0%)
851 88 Sundsvall, SE**

72 Inventor/es:
**KUGGE, CHRISTIAN;
HULTGREN, ANDERS;
DANNENBAUER, KAI;
LIEBOLD, CLAUDIA y
HUBER, FLORIAN**

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 773 659 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

Un proceso para producir un producto hidrocarbonado a partir de aceite de lignina

5 **Campo técnico**

La presente solicitud se refiere a un proceso para producir un producto hidrocarbonado a partir de aceite de lignina y a un producto hidrocarbonado obtenible mediante el proceso.

10 **Antecedentes de la técnica**

Existe el deseo de proporcionar fuentes renovables de productos hidrocarbonados para su uso como combustibles y para la fabricación de productos químicos. También existe el deseo de recuperar lignina y productos químicos a partir de licor negro usado y se conocen métodos para eso en la técnica, por ejemplo, el documento WO2014/193289 describe un método en el que la lignina se precipita del licor negro por medio de un tratamiento con ácido.

Sumario de la invención

20 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un proceso para producir productos hidrocarbonados renovables a partir de un aceite a base de lignina.

El proceso de la presente solicitud se refiere a producir un producto hidrocarbonado a partir de un aceite de lignina, en donde el aceite de lignina tiene un contenido de oxígeno del 10-30 % en peso, un peso molecular en peso promedio de 500-800 g/mol con una polidispersidad de 2, un valor de calentamiento de 25-35 MJ/kg, un contenido de agua del 0-1,5 % en peso, un contenido de sodio de 400-500 ppm, un contenido de potasio de 50-100 ppm, un contenido de azufre del 1-2,5 % en peso y un índice de acidez total de 110-125 mg de KOH/g de aceite.

30 El proceso para producir el producto hidrocarbonado comprende las etapas de tratar el aceite de lignina en un reactor en presencia de uno o más de entre un catalizador de hidrodesulfuración seleccionado entre NiMo sobre alúmina o CoMo sobre alúmina; o un catalizador de hidrodesulfuración y craqueo seleccionado entre NiMo sobre zeolita o CoMo sobre zeolita, o un catalizador de hidrodesoxigenación y craqueo seleccionado entre NiO sobre zeolita, zeolita sola o combinaciones de los mismos, o un catalizador de hidrodesoxigenación seleccionado entre Ni/NiO, Cu/Cr, Pd/Cu o Pt sobre un material de vehículo, tal como cromita y/o alúmina y/o circona y/o grafito y/o carbono y/o sílice; o combinaciones de los mismos, y aplicar una presión de H₂ de 30-160 bar, preferentemente de 50-150 bar, una relación de gas a aceite (GAA) de 200-2000 l/l (condiciones TPE), preferentemente de 500-1500 l/l, a una temperatura de 290-400 °C, preferentemente de 300-360 °C y con una velocidad espacial líquida por hora (VELH) de 0,25-2 h⁻¹ y preferentemente de 0,5-1 h⁻¹ seguido de enfriamiento del producto de reacción del reactor a 20-30 °C, y separar el producto de reacción mediante separación de fases, en una fase gaseosa, una fase de producto hidrocarbonado líquido y una fase acuosa, obteniendo de este modo el producto hidrocarbonado.

45 El reactor utilizado en el proceso es preferentemente un reactor que comprende un lecho compactado, que incluye una primera sección de material de relleno inerte y/o material protector y, opcionalmente, un catalizador seleccionado como se ha definido anteriormente y una segunda sección del catalizador seleccionado como se ha definido anteriormente y, opcionalmente, un material protector encima del catalizador, y una tercera sección de material de relleno inerte y, opcionalmente, un catalizador seleccionado como se ha definido anteriormente, y en donde el aceite de lignina pasa en primer lugar la primera sección, después la segunda sección y después la tercera sección.

50 El reactor comprende preferentemente una zona de precalentamiento y una zona isotérmica, en donde la temperatura del aceite de lignina en la zona isotérmica es la temperatura de reacción de 290-400 °C, preferentemente de 300-360 °C, y la temperatura del aceite de lignina en la zona de calentamiento está 1-10 °C por debajo de la temperatura de reacción, y en donde la zona isotérmica comprende la segunda sección del lecho compactado y, opcionalmente, una porción de la primera sección del lecho compactado.

55 El catalizador en la segunda sección es ventajosamente una mezcla física de NiMo sobre alúmina y NiO sobre zeolita, y la relación en volumen de NiMo sobre alúmina y NiO sobre zeolita es preferentemente de 1-4:1, más preferentemente de 1,5-2,5:1, mucho más preferentemente de 2:1. Como alternativa, el catalizador en la segunda sección es una mezcla física de Ni/NiO sobre alúmina/grafito y NiO sobre zeolita, preferentemente con una relación en volumen de Ni/NiO sobre alúmina/grafito y NiO sobre zeolita que es de 1-4:1, más preferentemente de 1,5-2,5:1, mucho más preferentemente de 2:1.

65 El producto hidrocarbonado resultante del proceso se separa preferentemente en tres fracciones por medio de destilación, en donde una primera fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 35-180 °C, una segunda fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 181-340 °C y una tercera fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 340 °C.

Puede ser de interés particular una fracción que tenga un punto de ebullición de 250-285 °C se separa del producto hidrocarbonado, comprendiendo dicha fracción dibencilo, ciclohexiletilbenceno, 4-metildifenilmetano, bencilciclohexano, dicitlohexilmetano y 1,2-dicitlohexiletano.

5 La fase gaseosa separada en la separación de fases se lleva preferentemente a través de un tratador de gas, por lo que se retira H₂S y después se separa H₂ y se recicla al reactor, y el resto de los gases se recupera como un producto que contiene hidrocarburos gaseosos. El producto que contiene hidrocarburos gaseosos puede llevarse a un reformador de vapor que produce H₂ y CO o CO₂, en donde H₂ y CO se llevan opcionalmente de vuelta al proceso.

Preferentemente, el aceite de lignina se desala en una unidad de desalación antes del reactor, comprendiendo dicha unidad de desalación un lecho de material adsorbente, absorbente o de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos.

15 Además, pueden añadirse componentes adicionales de modificación de la viscosidad y/o lubricantes y/o eliminadores de iones de carbono/arenio al aceite de lignina en una cantidad del 1-80 % en peso, preferentemente del 10-20 % en peso, basada en el peso de la aceite de lignina antes del reactor y cualquier unidad de desalación, siendo dichos componentes adicionales una combinación de un disolvente, preferentemente metanol, etanol, tolueno, o-, m-, p-xileno, p-cimeno, anisol, gasóleo, gasolina, alcohol bencilico; o fenol, 2-naftol, catecol, timol, guayacol, cresol; y/o mezclas de los mismos, y el producto hidrocarbonado obtenido mediante el proceso.

25 El aceite de lignina alimentado en el proceso es mucho más preferentemente un aceite de lignina obtenible mediante un proceso en el que se hace reaccionar una composición de licor negro que comprende licor negro de kraft y que tiene una concentración de iones hidróxido de 1-40 g/l, basada en el volumen de licor negro, preferentemente con una presión de H₂ o gas de síntesis H₂/CO de 5-150 bar, a 220-350 °C durante 10-120 minutos en ausencia de un catalizador sólido; o a 180-240 °C durante 10-120 minutos en presencia de un catalizador sólido, provocando de este modo la despolimerización de la lignina en el licor negro; la composición hecha reaccionar se enfría a una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que ha de añadirse posteriormente y después se acidifica hasta que se alcanza un pH de 4-5; y se añade un disolvente a la composición con el fin de extraer aceite de la composición, y la composición se separa mediante separación de fases en una primera etapa de separación en una fase oleosa que comprende disolvente, aceite y ácidos orgánicos; una primera fase acuosa que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada; y una segunda fase acuosa que comprende agua y sales; la fase oleosa se filtra para retirar cualquier partícula y después se desala en una etapa de lavado con agua añadiendo agua y separando mediante separación de fases en una segunda etapa de separación en una fase oleosa que comprende aceite y disolvente, y una fase acuosa que comprende sales; o añadiendo material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos; y el disolvente comprendido en la fase oleosa se evapora, con lo que se obtiene el aceite de lignina.

40 La presente invención también se refiere a un producto hidrocarbonado obtenido mediante el proceso anterior, comprendiendo dicho producto ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, etilciclohexano, etilciclopentano, propilciclohexano, propilbenceno, 1-metil-4-(1-metiletil)ciclohexano, butilciclohexano, decalina, tetralina, metiltetralina, butilbenceno, decahidro-2-metilnaftaleno, pentilciclohexano, hexilciclohexano, dietilciclohexano, biciclohexilo, bifenilmetano, 1-metil-2-ciclohexilciclohexano, dicitlohexilmetano, bencilciclohexano, metildicitlohexilmetano, 1,2-dicitlohexiletano, 1-fenil-1-ciclohexiletano, 1-fenil-2-ciclohexiletano, ciclohexil-etilbenceno, dibencilo, 4-metildifenilmetano, 3-metildicitlohexilmetano, 1,3-dicitlohexilpropano, n-heptadecano, 1,1'-(1,4-butanodiol)-ciclohexano, n-octadecano, 1,1-dicitlohexilpropano y conteniendo dicho producto menos del 0,2 % en peso de oxígeno.

50 Breve descripción de los dibujos

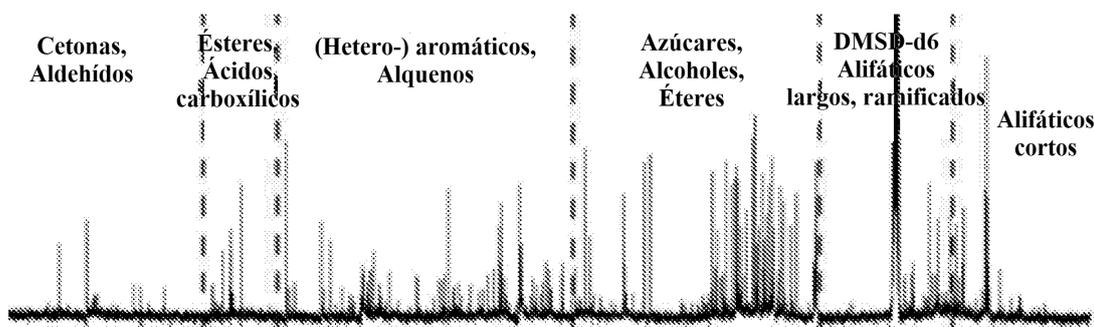
La Figura 1 ilustra esquemáticamente el proceso de la presente solicitud.

55 Descripción detallada

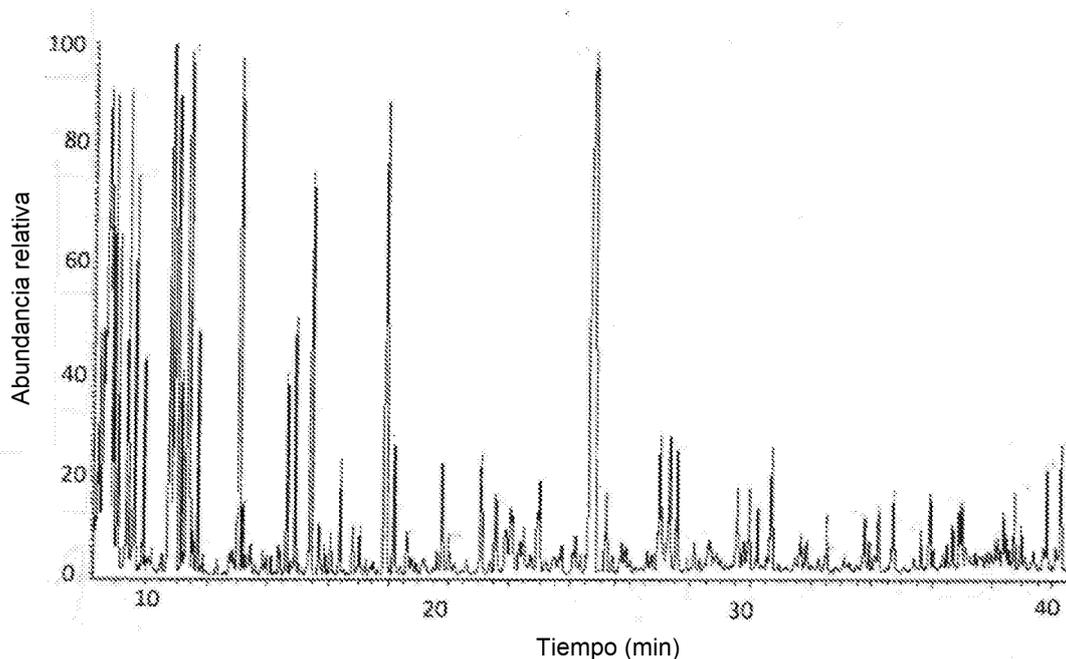
La presente invención se refiere a un proceso para producir un producto hidrocarbonado a partir de un aceite de lignina, en donde el aceite de lignina se trata en un reactor en presencia de catalizador e hidrógeno. El aceite de lignina utilizado como material de partida para el proceso tiene un contenido de oxígeno del 10-30 % en peso, un peso molecular en peso promedio de 500-800 g/mol con una polidispersidad de 2, un valor de calentamiento de 25-35 MJ/kg, un contenido de agua del 0-1,5 % en peso, un contenido de sodio de 400-500 ppm, un contenido de potasio de 50-100 ppm, un contenido de azufre del 1-2,5 % en peso y un índice de acidez total (IAT) de 110-125 mg de KOH/g de aceite (norma ISO 660). Por ejemplo, el aceite de lignina utilizado en el presente documento puede no contener nada de agua o un 1 % de agua y un 25 % de oxígeno. El peso molecular en peso promedio se determina mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con tetrahidrofurano como disolvente y donde el patrón es poliestireno.

El aceite de lignina puede obtenerse mediante un proceso, que se describe en detalle en las solicitudes PCT/SE2015/050969 y PCT/SE2015/050970. En este proceso, se hace reaccionar una composición de licor negro que comprende licor negro de kraft y que tiene una concentración de iones hidróxido de 1-40 g/l, basada en el volumen de licor negro, preferentemente con una presión de H₂ o de gas de síntesis H₂/CO de 5-150 bar, a 220-350 °C durante 10-120 minutos en ausencia de un catalizador sólido; o a 180-240 °C durante 10-120 minutos en presencia de un catalizador sólido, provocando de este modo la despolimerización de la lignina en el licor negro. Después, la composición hecha reaccionar se enfría a una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que ha de añadirse posteriormente y después se acidifica hasta que se alcanza un pH de 4-5; y se añade un disolvente a la composición con el fin de extraer aceite de la composición, y la composición se separa mediante separación de fases en una primera etapa de separación en una fase oleosa que comprende disolvente, aceite y ácidos orgánicos; una primera fase acuosa que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada; y una segunda fase acuosa que comprende agua y sales. La fase oleosa se filtra para retirar cualquier partícula y después se desala en una etapa de lavado con agua añadiendo agua y separando mediante separación de fases en una segunda etapa de separación en una fase oleosa que comprende aceite y disolvente, y una fase acuosa que comprende sales; o añadiendo material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos; y el disolvente comprendido en la fase oleosa se evapora, con lo que se obtiene el aceite de lignina.

Existe una amplia gama de diferentes bioaceites originados a partir de diferentes especies vegetales (por ejemplo, madera, serrín, pasto varilla, cultivos, paja, bagazo de caña de azúcar) y producidos de diversas maneras proporcionando una composición única para cada uno de ellos. Una tecnología bien conocida es la pirólisis, que consiste en calentar biomasa a 300-900 °C en ausencia de aire. La pirólisis lenta, media y rápida de materias primas casi secas (normalmente con un contenido de humedad del 4-10 %) tales como serrín de pino o astillas de madera proporciona un aceite de pirólisis de componentes singulares y todos los aceites de pirólisis generalmente contienen un 12-40 % de agua y un 35-40 % de oxígeno unido a los componentes orgánicos que reflejan el valor de calentamiento bajo de 16-19 MJ/kg. El agua es parte del aceite y el agua/aceite no se separa en fases, lo que significa que el aceite de pirólisis es una emulsión. El estado físico del aceite de pirólisis y la gama de componentes oleosos y el contenido de agua son todos diferentes a los del aceite de lignina desarrollado para el presente proceso, ya que el aceite de lignina utilizado en el presente documento normalmente no contiene agua o un 1 % de agua y un 25 % de oxígeno. Los componentes oleosos obtenidos de la pirólisis de material lignocelulósico (normalmente madera) serán mucho más amplios (normalmente más de 300 compuestos) en comparación con el aceite de lignina utilizado en el presente documento, ya que la materia prima contiene celulosa y todos los demás componentes leñosos. A continuación se muestra un espectro de RMN ¹³C de componentes normales obtenidos de la pirólisis (Zhang et al. en *Sustainable Chem. Eng.* 2015, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00968, la información de respaldo).



A continuación se muestra un espectro de CG-EM normal y los componentes correspondientes a tiempos de retención (t.r.) específicos del aceite de lignina utilizado en el presente proceso y muestra los siguientes componentes.



t.r.	Componente
9,40	ácido 3-oxobutanoico
10,80	4-metil-4-hidroxi-2-pentanona
10,99	fenol
11,39	ácido 2-hidroxiopropanoico
11,44	ácido hidroxisobutírico
11,70	ácido hidroxiaacético
13,07	ácido 2-hidroxi-butanoico
14,66	ácido 4-hidroxi-pentenoico
14,93	ácido 2-hidroxi-pentanoico
15,46	guayacol
17,93	catecol
18,19	ácido butanodioico
19,78	4-metilcatecol
21,09	ácido 2-hidroxi-2-hexenoico
21,56	4-hidroxi-feniletanol
24,77	Patrón interno
25,20	4-hidroxi-3-metoxiacetofenona
29,56	ácido fenilacético
30,70	¿ácido 3,4-dihidroxifenilacético?
39,81	ácido deshidroabiético
40,27	ácido abiético

- 5 Además, se sabe que los aceites de pirólisis son muy ácidos (pH 2-3), lo que es otra diferencia con el aceite de lignina del presente documento. Por las diferencias descritas anteriormente no se esperarían los mismos resultados si se usase un aceite de pirólisis como materia prima para la tecnología desarrollada para el presente proceso. Esta hipótesis es respaldada por D.C. Elliott et al. en *Environ. Prog. Sustain. Energy* 2009, 28 (3), 441-449, que indicó que el aceite de pirólisis requiere un proceso de dos etapas que utiliza diferentes catalizadores (hidrotreamiento a 310 o 375 °C e hidrocrqueo a 400 °C) para alcanzar un producto hidrocarbonado casi sin oxígeno.

15 Otros procesos, tales como la licuefacción de biomasa (aceite de licuefacción), muestran los mismos problemas que para el aceite de pirólisis, es decir, contenido alto de agua, normalmente del 18 %, acidez, y toda la gama de componentes leñosos, aunque el contenido de oxígeno es menor, generalmente del 15-20 %. Tampoco se espera que este bioaceite actúe como el aceite de lignina utilizado en el presente proceso.

El aceite de lignina utilizado como material de partida para el proceso preferentemente se hace pasar, en primer lugar, a través de una unidad de desalación, que comprende un lecho de material adsorbente, absorbente o de

intercambio iónico, o combinaciones de los mismos, antes del reactor con el fin de reducir metales tales como sodio y potasio.

5 Tanto la unidad de desalación como el reactor pueden funcionar sin disolvente o con un disolvente. Puede ser deseable añadir componentes adicionales de modificación de la viscosidad y/o lubricantes y/o eliminadores de iones de carbono/arenio al aceite de lignina antes de alimentarlo al reactor, y antes de una posible unidad de desalación. Los componentes adicionales pueden ser una combinación de un disolvente, preferentemente metanol, etanol, tolueno, o-, m-, p-xileno, p-cimeno, anisol, gasóleo, gasolina, alcohol bencílico; o aditivos tales como fenol, 2-naftol, catecol, timol, guayacol, cresol; y/o mezclas de los mismos; y el producto hidrocarbonado obtenido mediante el presente proceso. Estos componentes adicionales pueden añadirse en una cantidad del 1-80 % en peso basada en el peso del aceite de lignina antes del reactor y cualquier unidad de desalación. La opción preferida es no usar ningún disolvente o solo una pequeña cantidad de disolvente, tal como del 10-20 % en peso, basada en el peso del aceite de lignina con el fin de reducir la viscosidad del aceite y reducir la caída de presión sobre el reactor.

15 El disolvente añadido al aceite de lignina antes del reactor o la unidad de desalación puede ser el producto hidrocarbonado completo o una fracción del producto hidrocarbonado. El disolvente también actúa como lubricante para el reactor. Se ha descubierto que la función lubricante del reactor también es aplicable para el proceso de fabricación del aceite de lignina como se define en las solicitudes PCT/SE2015/050969 y PCT/SE2015/050970, lo que significa que puede añadirse el producto hidrocarbonado completo o una fracción de hidrocarburo al licor negro antes de producir el aceite de lignina.

20 Para mejorar la solubilidad del hidrocarburo o una fracción del producto hidrocarbonado en el aceite de lignina puede añadirse un disolvente polar, preferentemente metanol solo o mezcla de metanol/alcohol bencílico o etanol solo o mezcla de etanol/metanol/alcohol bencílico o una mezcla de tolueno/metanol o tolueno/etanol, donde el metanol puede ser un metanol no puro obtenido del proceso de molino de kraft.

30 El proceso para producir el producto hidrocarbonado de acuerdo con la presente invención comprende el tratamiento del aceite de lignina en un reactor en presencia de uno o más catalizadores seleccionados y con la aplicación de una presión de H₂. El catalizador es uno o más de entre un catalizador de hidrosulfuración seleccionado entre NiMo sobre alúmina o CoMo sobre alúmina; o un catalizador de hidrosulfuración y craqueo seleccionado entre NiMo sobre zeolita o CoMo sobre zeolita, o un catalizador de hidrosulfuración y craqueo seleccionado entre NiO sobre zeolita, zeolita sola o combinaciones de los mismos, o un catalizador de hidrosulfuración seleccionado entre Ni/NiO, Cu/Cr, Pd/Cu o Pt sobre un material de vehículo, tal como cromita y/o alúmina y/o circona y/o grafito y/o carbono (por ejemplo, carbón vegetal o carbón activado) y/o sílice; o uno o más catalizadores de hidrosulfuración y craqueo seleccionados entre Cu/Cr, Cu/Ni o NiO sobre zeolita o zeolita sola, o combinaciones de los mismos,

40 La reacción tiene lugar a una presión de H₂ de 30-160 bar, preferentemente de 50-150 bar, una relación de gas a aceite (GAA) de 200-2000 l/l (condiciones TPE), preferentemente de 500-1500 l/l, a una temperatura de 290-400 °C, preferentemente de 300-360 °C y con una velocidad espacial líquida por hora (VELH) de 0,25-2 h⁻¹, preferentemente de 0,5-1 h⁻¹. Después del reactor, el producto de reacción se enfría a 20-30 °C y después se separa mediante separación de fases, en una fase gaseosa, una fase de producto hidrocarbonado líquido y una fase acuosa, de manera de obtener el producto hidrocarbonado.

45 El reactor normalmente es un reactor que comprende un lecho compactado, que incluye tres secciones diferentes. En una primera sección, el lecho compactado se compone de material de relleno inerte y/o material protector. El material protector puede ser un material de superficie específica alta, tal como alúmina, y sirve para minimizar la desactivación del catalizador que puede ser provocada por impurezas del aceite de lignina y, por tanto, prolongar la vida útil del catalizador. Parte del lecho protector en ocasiones se reemplaza por material de relleno inerte. La primera sección del lecho compactado también puede comprender opcionalmente catalizadores seleccionados como se ha definido anteriormente, en una cantidad de hasta el 100 %.

50 En una segunda sección, el lecho compactado comprende el catalizador seleccionado como se ha definido anteriormente. Opcionalmente, puede colocarse una cantidad de material protector encima del catalizador en la segunda sección. Los catalizadores están preferentemente en forma de polvo o productos extruidos. La segunda sección normalmente no comprende ningún material inerte.

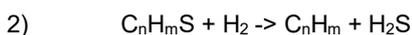
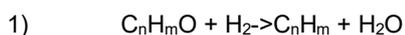
60 En una tercera sección, el lecho compactado está compuesto por material de relleno inerte y, opcionalmente, un catalizador seleccionado como se ha definido anteriormente, en una cantidad de hasta el 100 %. El aceite de lignina pasa en primer lugar la primera sección, después la segunda sección y después la tercera sección. El aceite de lignina y el H₂ se alimentan en la parte superior del reactor y se mueven de forma descendente a través del lecho compactado. Los productos se sacan por la parte inferior del reactor.

65 El reactor es convenientemente un reactor de lecho de irrigación, es decir, un reactor que usa un movimiento descendente de un líquido y un gas sobre un lecho compactado de partículas de catalizador.

Antes de poner en funcionamiento el reactor, los catalizadores normalmente necesitan secarse y activarse. Preferentemente, se usa un flujo de nitrógeno para el lavado abundante inerte, secando los catalizadores y compactando el lecho de catalizadores. Los catalizadores de hidrodesulfuración pueden activarse en un procedimiento de activación, que en ocasiones se denomina sulfuración, e incluye, por ejemplo, bombear una mezcla de alimentación parafínica enriquecida con dimetilsulfuro (DMDS) junto con un flujo de hidrógeno a una determinada presión a través del lecho de catalizador. El DMDS genera H₂S durante su descomposición, que a su vez sulfura el catalizador. Los catalizadores de hidrodesoxigenación pueden secarse y activarse mediante el siguiente método elegido; aumentar la temperatura (1 K/min) desde la temperatura ambiente a 150 °C durante 13 h en un flujo de nitrógeno atmosférico de 20 l/h y después aumentar la presión de hidrógeno (1 bar/min) a 31 bar de hidrógeno durante 0,7 h a un caudal de hidrógeno de 20 l/h seguido de un inicio inmediato del aumento de la temperatura (1 K/min) a 400 °C durante 8,5 h a un caudal de hidrógeno de 87 l/h. Después de 2 h de mantenimiento a 400 °C, la temperatura se enfría preferentemente durante 13,5 h para alcanzar 150 °C, manteniendo la misma presión y flujo de hidrógeno. Este procedimiento de activación en ocasiones se denomina reducción.

El reactor se carga con los catalizadores, es decir, el catalizador de hidrodesulfuración y/o el catalizador de hidrodesoxigenación y/o el catalizador de craqueo y el material de relleno inerte y, opcionalmente, el material protector. Se ha descubierto que los catalizadores de hidrodesulfuración por sí mismos también pueden proporcionar casi el 100 % de hidrodesoxigenación y cierto craqueo.

Durante los procesos de hidrodesoxigenación y de hidrodesulfuración que tienen lugar en el reactor, el oxígeno y el azufre se retiran del aceite de lignina mediante hidrogenólisis catalítica de acuerdo con las dos ecuaciones generales a continuación;



donde C_nH_m representa el aceite de lignina. El oxígeno y el azufre unidos a la lignina también representan grupos funcionales que contienen oxígeno y azufre, tales como OH, SH y OR, donde R es cualquier carbono o cadena de carbono.

La alta presión de hidrógeno que se aplica proporciona una alta solubilidad del hidrógeno en el aceite de lignina y, por tanto, una alta disponibilidad de hidrógeno al lado de la superficie del catalizador. Cuando se crea agua, la disponibilidad de hidrógeno se reduce ya que la solubilidad del hidrógeno en el agua es baja y esto es aún peor si el aceite de partida contiene mucha agua, como es el caso, por ejemplo, en el aceite de pirólisis o el aceite de licuefacción.

El catalizador en la segunda sección es preferentemente una mezcla física del catalizador de hidrodesulfuración NiMo sobre alúmina y el catalizador combinado de hidrodesoxigenación y craqueo NiO sobre zeolita. La relación en volumen de NiMo sobre alúmina y NiO sobre zeolita es de 1-4:1, preferentemente de 1,5-2,5:1, más preferentemente de 2:1. Por una mezcla física se entiende que los productos extruidos de catalizador o el polvo se mezclan bien de manera de formar un lecho compactado de catalizadores, en el que los dos catalizadores diferentes se distribuyen uniformemente, de manera de formar un lecho de catalizador homogéneo.

La intimidad de los sitios activos para la hidrogenación y el hidrocraqueo es mejor cuando se usa una mezcla física del catalizador de hidrogenación e hidrocraqueo. En este caso, el ion carbonio formado mediante hidrocraqueo puede saturarse inmediatamente mediante hidrógeno, que será soportado por el sitio de metal del catalizador de hidrogenación cerca del ion carbonio.

Además, el hidrógeno a alta presión y una relación alta de gas a petróleo (GAA) minimizan cualquier repolimerización o re-unión de iones reactivos carbonio o arenio, carbaniones, oxiranos o radicales que se generan mediante craqueo zeolítico. Se ha descubierto que un lecho compactado de catalizador en forma de una mezcla física de catalizador combinada puede proporcionar una caída de presión sustancialmente menor en comparación con un lecho compactado en donde los catalizadores no están compactados como una mezcla física. Esto indica que la compactación estrecha de dos catalizadores es beneficiosa para la ejecución operativa del proceso. También se ha descubierto que el producto resultado de esta combinación de catalizadores es un producto hidrocarbonado de puntos de ebullición más bajos, sin crear más hidrocarburos muy ligeros en la fase gaseosa.

Un catalizador preferido alternativo en la segunda sección es una mezcla física del catalizador de hidrodesoxigenación Ni/NiO sobre alúmina/grafito y el catalizador combinado de hidrodesoxigenación y craqueo NiO sobre zeolita. La relación en volumen de Ni/NiO sobre alúmina/grafito y NiO sobre zeolita es de 1-4:1, preferentemente de 1,5-2,5:1, más preferentemente de 2:1. Esta combinación de catalizadores y compactación en el reactor proporciona el mismo resultado o similar que la mezcla física mencionada anteriormente de NiMo sobre alúmina y NiO sobre zeolita.

El reactor comprende preferentemente una zona de precalentamiento y una zona isotérmica. En la zona de

precalentamiento, el aceite de lignina se precalienta para alcanzar la temperatura de reacción y la temperatura en la zona de precalentamiento, por tanto, está 1-10 °C por debajo de la temperatura de reacción. La temperatura del aceite de lignina en la zona isotérmica es la misma que la temperatura de reacción de 290-400 °C, preferentemente de 300-360 °C. La zona isotérmica comprende la segunda sección del lecho compactado que comprende los catalizadores y, opcionalmente, una porción de la primera sección del lecho compactado que comprende material protector. La zona isotérmica preferentemente se desvía menos de ± 1 K del valor objetivo para la temperatura de reacción y la zona de precalentamiento por encima del catalizador preferentemente se desvía menos de ± 10 K del valor objetivo para la temperatura de reacción, y lo mismo se aplica para la tercera sección compuesta por material de relleno inerte debajo de la segunda sección que comprende catalizador en la zona isotérmica. El calentamiento normalmente se obtiene por medio de una camisa de calentamiento, electricidad o calentamiento a base de horno.

Los productos que salen del reactor se enfrían mediante un intercambiador de calor a 25-30 °C y se dejan separar en una unidad de decantación. Los gases no condensables pueden llevarse a un tratador de gases para retirar gases seleccionados tales como H₂S y CO₂, y el hidrógeno se separa de los otros productos gaseosos para reciclarlo en el proceso. El resto de los productos gaseosos contiene hidrocarburos muy ligeros y preferentemente se llevan a un reformador de vapor que produce H₂ y CO o CO₂, en donde H₂ y CO se llevan opcionalmente de vuelta al proceso. Otra opción es reciclar tanto el hidrógeno como los productos gaseosos, ya que el monóxido de carbono y el metano pueden servir como gas reductor.

Los productos líquidos son hidrocarburos con un amplio intervalo de puntos de ebullición y agua. El agua es el resultado de la hidroxigenación del aceite de lignina y puede llevarse de regreso al molino de kraft. Los hidrocarburos pueden destilarse, en una unidad de destilación (4), en tres fracciones de diferente intervalo de punto de ebullición. El producto hidrocarbonado puede separarse, por tanto, en tres fracciones por medio de destilación, en donde una primera fracción se denomina hidrocarburos ligeros y comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 35-180 °C, una segunda fracción se denomina hidrocarburos pesados y comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 181-340 °C, y una tercera fracción se denomina hidrocarburos muy pesados y comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 340 °C.

El propio producto hidrocarbonado completo puede servir como combustible para aviones. Los productos hidrocarbonados son principalmente cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos y la fracción con un punto de ebullición inferior a 180 °C es adecuada como gasolina, mientras que los hidrocarburos con un punto de ebullición de entre 180 y 340 °C son adecuados como gasóleo. La fracción con puntos de ebullición por encima de 340 °C puede usarse como fueloil o pueden reciclarse en este proceso para craqueo adicional.

Otro uso posible de estos hidrocarburos es fabricar productos químicos para el mercado que no es de combustibles. Es de interés particular una fracción que puede separarse de la segunda fracción y tiene un punto de ebullición de 250-285 °C. Esta fracción comprende dibencilo, ciclohexilbenceno, 4-metildifenilmetano, bencilciclohexano, diciticlohexilmetano y 1,2-diciticlohexiletano, que pueden usarse en la fabricación de productos químicos para el mercado que no es de combustibles.

El producto hidrocarbonado obtenido mediante el proceso anterior comprende los siguientes compuestos: ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, etilciclohexano, etilciclopentano, propilciclohexano, propilbenceno, 1-metil-4-(1-metiletil)ciclohexano, butilciclohexano, decalina, tetralina, metiltetralina, butilbenceno, decahidro-2-metilnaftaleno, pentilciclohexano, hexilciclohexano, dietilciclohexano, biciclohexilo, bifenilmetano, 1-metil-2-ciclohexilciclohexano, diciticlohexilmetano, bencilciclohexano, metildiciticlohexilmetano, 1,2-diciticlohexiletano, 1-fenil-1-ciclohexiletano, 1-fenil-2-ciclohexiletano, ciclohexilbenceno, dibencilo, 4-metildifenilmetano, 3-metildiciticlohexilmetano, 1,3-diciticlohexilpropano, n-heptadecano, 1,1'-(1,4-butanodiol)-ciclohexano, n-octadecano, 1,1-diciticlohexilpropano y contiene menos del 0,2 % en peso de oxígeno.

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un ejemplo del proceso descrito anteriormente. El material de partida de aceite de lignina se alimenta a una unidad de desalación (1) que comprende un lecho protector (G1) que incluye material adsorbente, intercambiador de iones y/o absorbente. Después, el aceite desalado se alimenta a un reactor (2), que se muestra en el presente documento como un reactor de lecho de irrigación, que incluye un lecho compactado que comprende una primera sección (G2/i) compuesta de material protector y/o material inerte, y una segunda sección (C) compuesta de material catalizador y, opcionalmente, una porción superior de material protector (G2) y una tercera sección (i) compuesta de material inerte. El reactor (2) comprende una zona precalentada (5) y una zona isotérmica (6). Después de la reacción, la composición resultante se enfría en un intercambiador de calor (7) y se deja separar en una unidad de decantación (3), en una fase gaseosa, una fase de hidrocarburos líquidos (HC) y una fase acuosa (W). El agua separada en la unidad de decantación puede llevarse de vuelta al molino de kraft. Los productos gaseosos se llevan a un tratador de gases donde se retira H₂S y después se separa H₂ y se recicla al reactor, y el resto de los gases se recuperan como un producto que contiene hidrocarburos gaseosos. La fase de hidrocarburos líquidos (HC) se destila (D) en una unidad de destilación (4) en tres fracciones donde la primera fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 35-180 °C (HC1), una segunda fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 181-340 °C y (HC2), y una tercera fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición por encima de 340 °C (HC3).

Ejemplos

Ejemplo 1

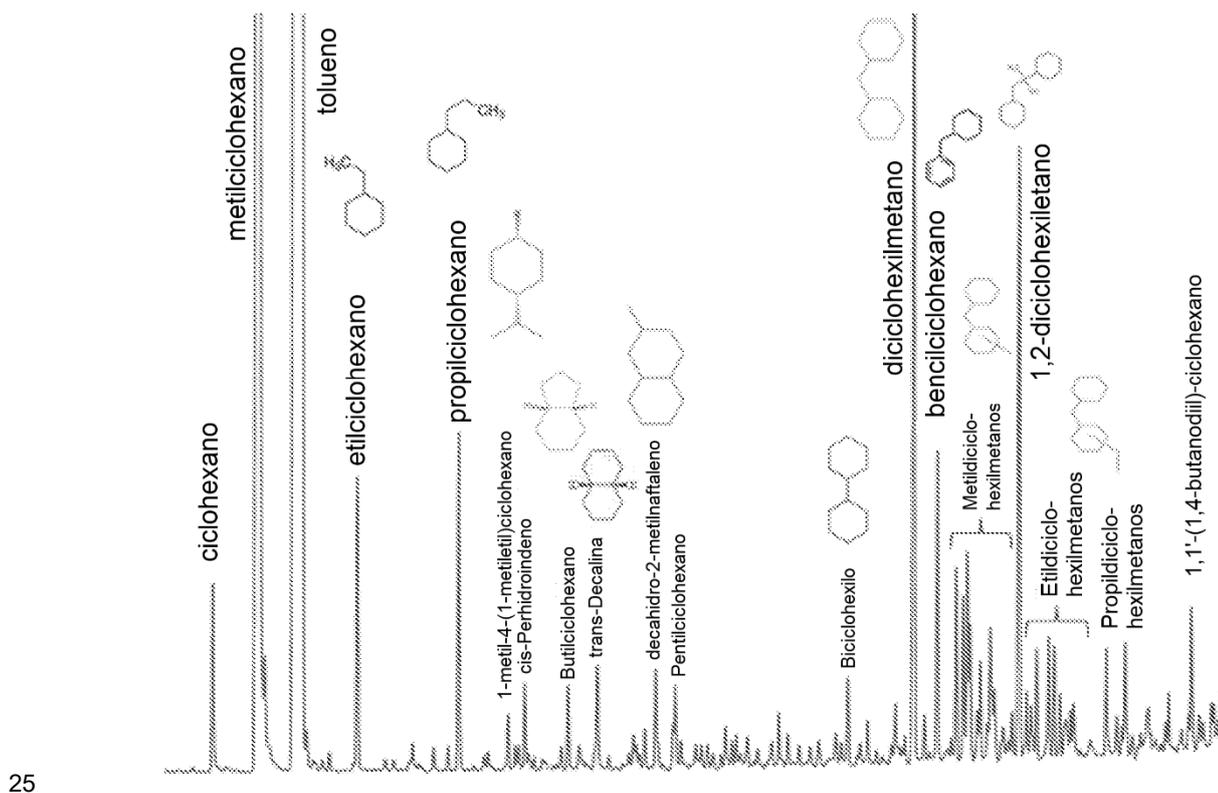
- 5 Se cargó un catalizador de hidrodesulfuración, NiMo sobre alúmina, tanto en la zona precalentada como en la zona isotérmica del reactor. El relleno inerte debajo del catalizador era SiC con un tamaño de partícula de 125-160 µm. El diámetro interno del reactor era de 4,6 mm y la longitud de la zona precalentada era de 155,5 mm y la longitud de la zona isotérmica era de 200 mm y la longitud de la zona de relleno inerte era de 145 mm.
- 10 La materia prima de aceite de lignina que pasaba a través del reactor era aceite de lignina al 20 % en peso en alcohol bencílico. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno (bar)	160
Caudal de hidrógeno (l/h)	87
Caudal de aceite (ml/h)	87
GAA (l/l) (condiciones TPE)	1000
VELH (h ⁻¹)	0,5
Temperatura (°C)	330

- 15 El proceso estuvo funcionando continuamente durante 4 días sin problemas. Después de 4 días, la temperatura se redujo a 310 °C y después funcionó continuamente durante 2 días sin problemas. Como última etapa, la temperatura se redujo a 290 °C y a esta temperatura el equipo se taponó en una sección corriente abajo. El aumento de la temperatura nuevamente disuelve el taponamiento.

- 20 La caída de presión sobre el reactor compactado después del ensayo fue de 2382 mbar.

La conversión global fue muy alta a 310 y 330 °C. El consumo de hidrógeno fue del 40-60 % del flujo de hidrógeno, proporcionando una mezcla de productos hidrocarbonados (analizada mediante CG-EM fuera de línea) que se muestra a continuación.



El análisis por CG-EM indica que no hay productos oxigenados, ni siquiera para una muestra derivatizada. El producto acuoso tampoco contiene productos oxigenados.

El contenido de azufre en el producto hidrocarbonado fue de 23 ppm después de 2 días de funcionamiento a 330 °C. Se recogió un producto hidrocarbonado transparente e incoloro después de 4 días a 330 °C, mientras que a temperaturas más bajas se observó una coloración verde débil.

5 El valor calorífico del producto hidrocarbonado fue de 43,8 MJ/kg.

10 El análisis elemental del producto hidrocarbonado (norma ASTM D 5291 para carbono, hidrógeno, nitrógeno y norma ASTM D 1552 para azufre) muestra un 88,1 % en peso de carbono, un 11,6 % en peso de hidrógeno, <0,1 % en peso de nitrógeno, <0,05 % en peso de azufre y un 0,2 % en peso de oxígeno por diferencia.

Ejemplo 2

15 Se cargó un catalizador de hidrodesulfuración, CoMo sobre alúmina, y un catalizador combinado de hidrodesoxigenación y craqueo, NiO sobre zeolita, en el reactor. El diseño de compactación era catalizador de hidrodesulfuración encima del catalizador de hidrodesoxigenación y craqueo, en una relación en volumen de 2:1 dentro de la zona isotérmica. La zona precalentada contenía el mismo catalizador de hidrodesulfuración solo. El relleno inerte debajo de los catalizadores era SiC con un tamaño de partícula de 125-160 µm. El diámetro interno del reactor era de 4,6 mm y la longitud de la zona precalentada era de 155,5 mm, la longitud de la zona isotérmica era de 200 mm y la longitud de la zona de relleno inerte era de 145 mm.

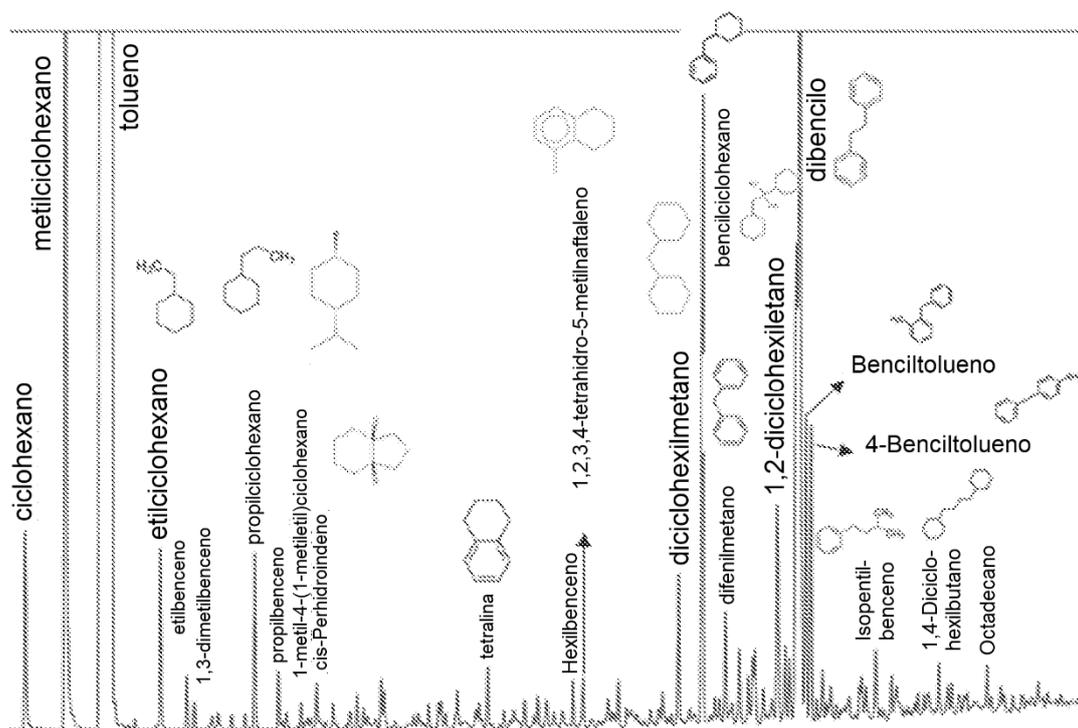
20 La materia prima de aceite de lignina que pasaba a través del reactor era aceite de lignina al 20 % en peso en alcohol bencílico. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno (bar)	160
Caudal de hidrógeno (l/h)	87
Caudal de aceite (ml/h)	87
GAA (l/l)	1000
VELH (h ⁻¹)	0,5
Temperatura (°C)	330

25 El proceso estuvo funcionando continuamente durante 4 días sin problemas. Después de 4 días, la temperatura se redujo a 310 °C y después funcionó continuamente durante 2 días sin problemas. Como última etapa, la temperatura se redujo a 290 °C y a esta temperatura el equipo se taponó en una sección corriente abajo. El aumento de la temperatura nuevamente disuelve el taponamiento.

30 La caída de presión sobre el reactor compactado después del ensayo fue de 2384 mbar.

35 La conversión global es muy alta a 310 y 330 °C. El consumo de hidrógeno fue del 40-60 % del flujo de hidrógeno, proporcionando una mezcla de productos hidrocarbonados (analizada mediante CG-EM fuera de línea) que se muestra a continuación.



Los componentes que se muestran en los espectros de CG-EM anteriores indican que esta combinación de catalizadores proporciona una mezcla de componentes menos saturada en comparación con el Ejemplo 1. El catalizador CoMo proporciona cierta hidrogenación del disolvente alcohol bencílico a tolueno, mientras que el catalizador NiMo en el Ejemplo 1 proporciona más hidrogenación de tolueno a metilciclohexano.

El contenido de azufre en el producto hidrocarbonado fue de 35 ppm después de 2 días de funcionamiento a 330 °C. Se recogió un producto hidrocarbonado transparente y de coloración débil después de 4 días a 330 °C, mientras que después de 6,5 días a 310 °C la coloración débil pasó de ser de color verde a color naranja.

Ejemplo 3

Se cargó un catalizador de hidrosulfuración, NiMo sobre alúmina, y un catalizador combinado de hidrosulfuración y craqueo, NiO sobre zeolita, en el reactor. El diseño de compactación era una mezcla física del catalizador de hidrosulfuración y el catalizador de hidrosulfuración y craqueo en una relación en volumen de 2:1 dentro de la zona isotérmica. La zona precalentada contenía el mismo catalizador de hidrosulfuración solo. El relleno inerte debajo de los catalizadores era SiC con un tamaño de partícula de 125-160 μm. El diámetro interno del reactor era de 4,6 mm y la longitud de la zona precalentada era de 155,5 mm y la longitud de la zona isotérmica era de 200 mm y la longitud de la zona de relleno inerte era de 145 mm.

La materia prima de aceite de lignina que pasaba a través del reactor era aceite de lignina al 20 % en peso en alcohol bencílico. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno (bar)	160
Caudal de hidrógeno (l/h)	87
Caudal de aceite (ml/h)	87
GAA (l/l) (condiciones TPE)	1000
VELH (h ⁻¹)	0,5
Temperatura (°C)	330

El proceso estuvo funcionando continuamente durante 4 días sin problemas. Después de 4 días, la temperatura se redujo a 310 °C y después funcionó continuamente durante 2 días sin problemas. Como última etapa, la temperatura se redujo a 290 °C y a esta temperatura el equipo se taponó en una sección corriente abajo. El aumento de la temperatura nuevamente disuelve el taponamiento.

La caída de presión sobre el reactor compactado después del ensayo fue de 974 mbar. Una mezcla física de catalizadores proporciona la caída de presión más baja.

5 La conversión global es muy alta a 310 y 330 °C. El consumo de hidrógeno fue del 40-60 % del flujo de hidrógeno, proporcionando una mezcla de productos diferente a la del ejemplo 1 a temperaturas superiores a 300 °C. Se demostró que el producto hidrocarbonado contenía más componentes de puntos de ebullición más bajos sin crear más C1 y C2 en la fase gaseosa. El contenido de azufre en el producto hidrocarbonado fue de 63 ppm después de 2 días de funcionamiento a 330 °C.

10 Se recogió un producto hidrocarbonado transparente y de coloración menos débil que en el Ejemplo 2 después de 4 días a 330 °C y a temperaturas más bajas el efecto de coloración fue ligeramente más progresivo que en el Ejemplo 1.

15 El producto hidrocarbonado se agrupó mediante análisis por CG-EM en las siguientes clases de componentes donde el % de área de los hidrocarburos puede estimarse como % en peso, no los componentes de oxígeno o nitrógeno debido a un factor de respuesta de CG-EM diferente.

Componentes	% de área
Productos aromáticos	48,58
Naftenos	45,86
Parafinas	0,47
Olefinas	0,96
Compuestos de oxígeno	2,39
Compuestos de nitrógeno	1,3
Resto	0,43

20 **Ejemplo 4**

Se cargó un catalizador de hidrodesulfuración, NiMo sobre alúmina, y una mezcla física del mismo catalizador de hidrodesulfuración y craqueo de zeolita, (una relación en volumen 1:2), en el reactor. El diseño de compactación era un catalizador de NiMo sobre alúmina encima de la mezcla física de NiMo sobre alúmina y catalizador de zeolita en una relación en volumen de 1:1 dentro de la zona isotérmica.

30 La zona precalentada contenía el mismo catalizador de hidrodesulfuración. El relleno inerte debajo de los catalizadores era SiC con un tamaño de partícula de 125-160 µm. El diámetro interno del reactor era de 4,6 mm y la longitud de la zona precalentada era de 155,5 mm y la longitud de la zona isotérmica era de 200 mm y la longitud de la zona de relleno inerte era de 145 mm.

La materia prima de aceite de lignina que pasaba a través del reactor era aceite de lignina al 20 % en peso en alcohol bencílico. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno (bar)	160
Caudal de hidrógeno (l/h)	87
Caudal de aceite (ml/h)	87
GAA (l/l) (condiciones TPE)	1000
VELH (h ⁻¹)	0,5
Temperatura (°C)	330

35 El proceso estuvo funcionando continuamente durante 4 días sin problemas. Después de 4 días, la temperatura se redujo a 310 °C y después funcionó continuamente durante 2 días sin problemas. Como última etapa, la temperatura se redujo a 290 °C y a esta temperatura el equipo se taponó en una sección corriente abajo. El aumento de la temperatura nuevamente disuelve el taponamiento.

40 La conversión global es muy alta a 310 y 330 °C. El consumo de hidrógeno fue del 40-60 % del flujo de hidrógeno, proporcionando una mezcla de productos no diferente a la del ejemplo 1 a temperaturas superiores a 300 °C.

45 La caída de presión sobre el reactor compactado después del ensayo fue de 1354 mbar, indicando una caída de presión más alta para una pila de catalizadores en comparación con la mezcla física del Ejemplo 3. El contenido de

azufre en el producto hidrocarbonado fue de 23 ppm después de 2 días de funcionamiento a 330 °C.

Se recogió un producto hidrocarbonado transparente y de coloración igualmente débil como el del Ejemplo 3 después de 4 días a 330 °C y a temperaturas más bajas el efecto de coloración progresó más que en los Ejemplos 1 y 3.

Ejemplo 5

Se cargó una protección (alúmina de área superficial alta y contenido bajo de NiMo) y un catalizador de hidrodesulfuración, NiMo sobre alúmina, en el reactor. El diseño de compactación era un lecho protector encima del catalizador de hidrodesulfuración en una relación en volumen de 1:2 dentro de la zona isotérmica. La zona precalentada contenía el mismo catalizador de hidrodesulfuración solo. El relleno inerte debajo de los catalizadores era SiC con un tamaño de partícula de 125-160 µm. El diámetro interno del reactor era de 4,6 mm y la longitud de la zona precalentada era de 155,5 mm y la longitud de la zona isotérmica era de 200 mm y la longitud de la zona de relleno inerte era de 145 mm.

La materia prima de aceite de lignina que pasaba a través del reactor era bioaceite en bruto al 20 % en peso en alcohol bencílico. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno (bar)	160
Caudal de hidrógeno (l/h)	87
Caudal de aceite (ml/h)	87
GAA (l/l) (condiciones TPE)	1000
VELH (h ⁻¹)	0,5
Temperatura (°C)	330

El proceso estuvo funcionando continuamente durante 4 días sin problemas. Después de 4 días, la temperatura se redujo a 310 °C y después funcionó continuamente durante 2 días sin problemas. Como última etapa, la temperatura se redujo a 290 °C y a esta temperatura el equipo se taponó en una sección corriente abajo. El aumento de la temperatura nuevamente disuelve el taponamiento.

La caída de presión sobre el reactor compactado después del ensayo fue de 2383 mbar. La conversión global es muy alta a 310 y 330 °C. El consumo de hidrógeno fue del 40-60 % del flujo de hidrógeno, proporcionando una mezcla de productos no diferente a la del ejemplo 1 a temperaturas superiores a 300 °C. La caída de presión fue de 2383 mbar, indicando una caída de presión similar a la de los ejemplos 1 y 2. El contenido de azufre en el producto hidrocarbonado fue de 89 ppm después de 2 días de funcionamiento a 330 °C.

Se recogió un producto hidrocarbonado transparente e incoloro después de 4 días a 330 °C y a temperaturas más bajas el efecto de coloración progresó incluso menos que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6

Se cargó un catalizador de hidrodesoxigenación, Ni/NiO sobre alúmina/grafito y un catalizador combinado de hidrodesoxigenación y craqueo, NiO sobre zeolita, en el reactor. El diseño de compactación era una mezcla física del catalizador de hidrodesoxigenación y el catalizador de hidrodesoxigenación y craqueo en una relación en volumen de 2:1 dentro de la zona isotérmica. La zona precalentada contenía el mismo catalizador de hidrodesoxigenación solo. El relleno inerte debajo de los catalizadores era SiC con un tamaño de partícula de 125-160 µm. El diámetro interno del reactor era de 4,6 mm y la longitud de la zona precalentada era de 155,5 mm y la longitud de la zona isotérmica era de 200 mm y la longitud de la zona de relleno inerte era de 145 mm.

La materia prima de aceite de lignina que pasaba a través del reactor era aceite de lignina al 20 % en peso en alcohol bencílico. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno (bar)	160
Caudal de hidrógeno (l/h)	87
Caudal de aceite (ml/h)	87
GAA (l/l) (condiciones TPE)	1000
VELH (h ⁻¹)	0,5
Temperatura (°C)	330

El proceso estuvo funcionando continuamente durante 1 día sin problemas.

ES 2 773 659 T3

La conversión global es muy alta a 330 °C. El consumo de hidrógeno fue del 80 % del flujo de hidrógeno durante el primer día, proporcionando una mezcla de productos hidrocarbonados similar a la del ejemplo 1. Se recogió un producto hidrocarbonado transparente e incoloro después de 1 día a 330 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto hidrocarbonado a partir de un aceite de lignina, teniendo dicho aceite de lignina un contenido de oxígeno del 10-30 % en peso, un peso molecular en peso promedio de 500-800 g/mol con una polidispersidad de 2, un valor de calentamiento de 25-35 MJ/kg, un contenido de agua del 0-1,5 % en peso, un contenido de sodio de 400-500 ppm, un contenido de potasio de 50-100 ppm, un contenido de azufre del 1-2,5 % en peso y un índice de acidez total de 110-125 mg de KOH/g de aceite,
- 5 en donde el proceso para producir el producto hidrocarbonado comprende las etapas de tratar el aceite de lignina en un reactor en presencia de uno o más de entre
- 10 un catalizador de hidrodesulfuración seleccionado entre NiMo sobre alúmina o CoMo sobre alúmina; o un catalizador de hidrodesulfuración y craqueo seleccionado entre NiMo sobre zeolita o CoMo sobre zeolita, o un catalizador de hidrodesoxigenación y craqueo seleccionado entre NiO sobre zeolita, zeolita sola o combinaciones de los mismos, o un catalizador de hidrodesoxigenación seleccionado entre Ni/NiO, Cu/Cr, Pd/Cu o Pt sobre un material de vehículo, tal como cromita y/o alúmina y/o circonita y/o grafito y/o carbono y/o sílice;
- 15 o combinaciones de los mismos, y
- 20 aplicar una presión de H₂ de 30-160 bar, preferentemente de 50-150 bar, una relación de gas a aceite (GAA) de 200-2000 l/l (condiciones TPE), preferentemente de 500-1500 l/l, a una temperatura de 290-400 °C, preferentemente 300-360 °C, y con una velocidad espacial líquida por hora (VELH) de 0,25-2 h⁻¹ y preferentemente de 0,5-1 h⁻¹ seguido de
- 25 enfriar el producto de reacción del reactor a 20-30 °C, y
- separar el producto de reacción mediante separación de fases, en una fase gaseosa, una fase de producto hidrocarbonado líquido y una fase acuosa, obteniendo de este modo el producto hidrocarbonado.
- 30 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el reactor es un reactor que comprende un lecho compactado, que incluye
- una primera sección de material de relleno inerte y/o material protector y, opcionalmente, un catalizador definido en la reivindicación 1, y
- 35 una segunda sección del catalizador definido en la reivindicación 1 y, opcionalmente, un material protector encima del catalizador, y
- una tercera sección de material de relleno inerte y, opcionalmente, un catalizador definido en la reivindicación 1,
- 40 y en donde el aceite de lignina pasa en primer lugar la primera sección, después la segunda sección y después la tercera sección.
- 45 3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el reactor comprende una zona de precalentamiento y una zona isotérmica, en donde la temperatura del aceite de lignina en la zona isotérmica es la temperatura de reacción de 290-400 °C, preferentemente de 300-360 °C, y la temperatura del aceite de lignina en la zona de precalentamiento está 1-10 °C por debajo de la temperatura de reacción, y en donde la zona isotérmica comprende la segunda sección del lecho compactado y, opcionalmente, una porción de la primera sección del lecho compactado.
- 50 4. El proceso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el catalizador en la segunda sección es una mezcla física de NiMo sobre alúmina y NiO sobre zeolita.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde la relación en volumen de NiMo sobre alúmina y NiO sobre zeolita es de 1-4:1, preferentemente de 1,5-2,5:1, más preferentemente de 2:1.
- 55 6. El proceso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el catalizador en la segunda sección es una mezcla física de Ni/NiO sobre alúmina/grafito y NiO sobre zeolita.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la relación en volumen de Ni/NiO sobre alúmina/grafito y NiO sobre zeolita es de 1-4:1, preferentemente de 1,5-2,5:1, más preferentemente de 2:1.
- 60 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el producto hidrocarbonado resultante se separa en tres fracciones por medio de destilación, en donde una primera fracción comprende
- 65 hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 35-180 °C,

una segunda fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 181-340 °C y

una tercera fracción comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 340 °C.

- 5 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde una fracción que tiene un punto de ebullición de 250-285 °C se separa del producto hidrocarbonado, comprendiendo dicha fracción dibencilo, ciclohexiletilbenceno, 4-metildifenilmetano, bencilciclohexano, dicitlohexilmetano y 1,2-dicitlohexiletano.
- 10 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la fase gaseosa separada en la separación de fases se lleva a través de un tratador de gas, por lo que se retira H₂S y después se separa H₂ y se recicla al reactor, y el resto de los gases se recupera como un producto que contiene hidrocarburos gaseosos.
- 15 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el producto que contiene hidrocarburos gaseosos se lleva a un reformador de vapor que produce H₂ y CO o CO₂, en donde H₂ y CO se llevan opcionalmente de vuelta al proceso.
- 20 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el aceite de lignina se desala en una unidad de desalación antes del reactor, comprendiendo dicha unidad de desalación un lecho de material adsorbente, absorbente o de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos.
- 25 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, comprende la adición de componentes adicionales de modificación de la viscosidad y/o lubricantes y/o eliminadores de iones de carbono/arenio al aceite de lignina en una cantidad del 1-80 % en peso, preferentemente del 10-20 % en peso, basada en el peso de la aceite de lignina antes del reactor y cualquier unidad de desalación, siendo dichos componentes adicionales una combinación de un disolvente, preferentemente metanol, etanol, tolueno, o-, m-, p-xileno, p-cimeno, anisol, gasóleo, gasolina, alcohol bencílico; o fenol, 2-naftol, catecol, timol, guayacol, cresol; y/o mezclas de los mismos, y el producto hidrocarbonado obtenido mediante el proceso.
- 30 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende adicionalmente la etapa de obtener el aceite de lignina alimentado en el proceso en donde
- 35 se hace reaccionar una composición de licor negro que comprende licor negro de kraft y que tiene una concentración de ión hidróxido de 1-40 g/l, basada en el volumen de licor negro, preferentemente con una presión de H₂ o gas de síntesis H₂/CO de 5-150 bar, a 220-350 °C durante 10-120 minutos en ausencia de un catalizador sólido; o a 180-240 °C durante 10-120 minutos en presencia de un catalizador sólido, provocando de este modo la despolimerización de la lignina en el licor negro;
- 40 la composición hecha reaccionar se enfría a una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que ha de añadirse posteriormente y después se acidifica hasta que se alcanza un pH de 4-5; y se añade un disolvente a la composición con el fin de extraer aceite de la composición, y la composición se separa mediante separación de fases en una primera etapa de separación en una fase oleosa que comprende disolvente, aceite y ácidos orgánicos; una primera fase acuosa que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada; y una segunda fase acuosa que comprende agua y sales;
- 45 la fase oleosa se filtra para retirar cualquier partícula y después se desala en una etapa de lavado con agua añadiendo agua y separando mediante separación de fases en una segunda etapa de separación en una fase oleosa que comprende aceite y disolvente, y una fase acuosa que comprende sales; o añadiendo material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos; y
- 50 el disolvente comprendido en la fase oleosa se evapora, con lo que se obtiene el aceite de lignina.
- 55 15. Un producto hidrocarbonado obtenido mediante el proceso de las reivindicaciones 1-10, comprendiendo dicho producto
- 60 Ciclohexano
Metilciclohexano
Tolueno
Etilciclohexano
Etilciclopentano
- 65 Propilciclohexano
Propilbenceno
1-metil-4-(1-metiletil) ciclohexano
Butilciclohexano
Decalina
- 65 Tetralina
Metiltetralina

- Butilbenceno
- Decahidro-2-metilnaftaleno
- Pentilciclohexano
- Hexilciclohexano
- 5 Dietilciclohexano
- Biciclohexilo
- Bifenilmetano
- 1-Metil-2-ciclohexilciclohexano
- Diciclohexilmetano
- 10 Bencilciclohexano
- Metildiciclohexilmetano
- 1,2-Diciclohexiletano
- 1-Fenil-1-ciclohexiletano
- 1-Fenil-2-ciclohexiletano
- 15 Ciclohexiletilbenceno
- Dibencilo
- 4-Metildifenilmetano
- 3-Metildiciclohexilmetano
- 1,3-Diciclohexilpropano
- 20 n-Heptadecano
- 1,1'-(1,4-Butanodiol)-ciclohexano
- n-Octadecano
- 1,1-Diciclohexilpropano
- 25 y conteniendo el producto menos del 0,2 % en peso de oxígeno.

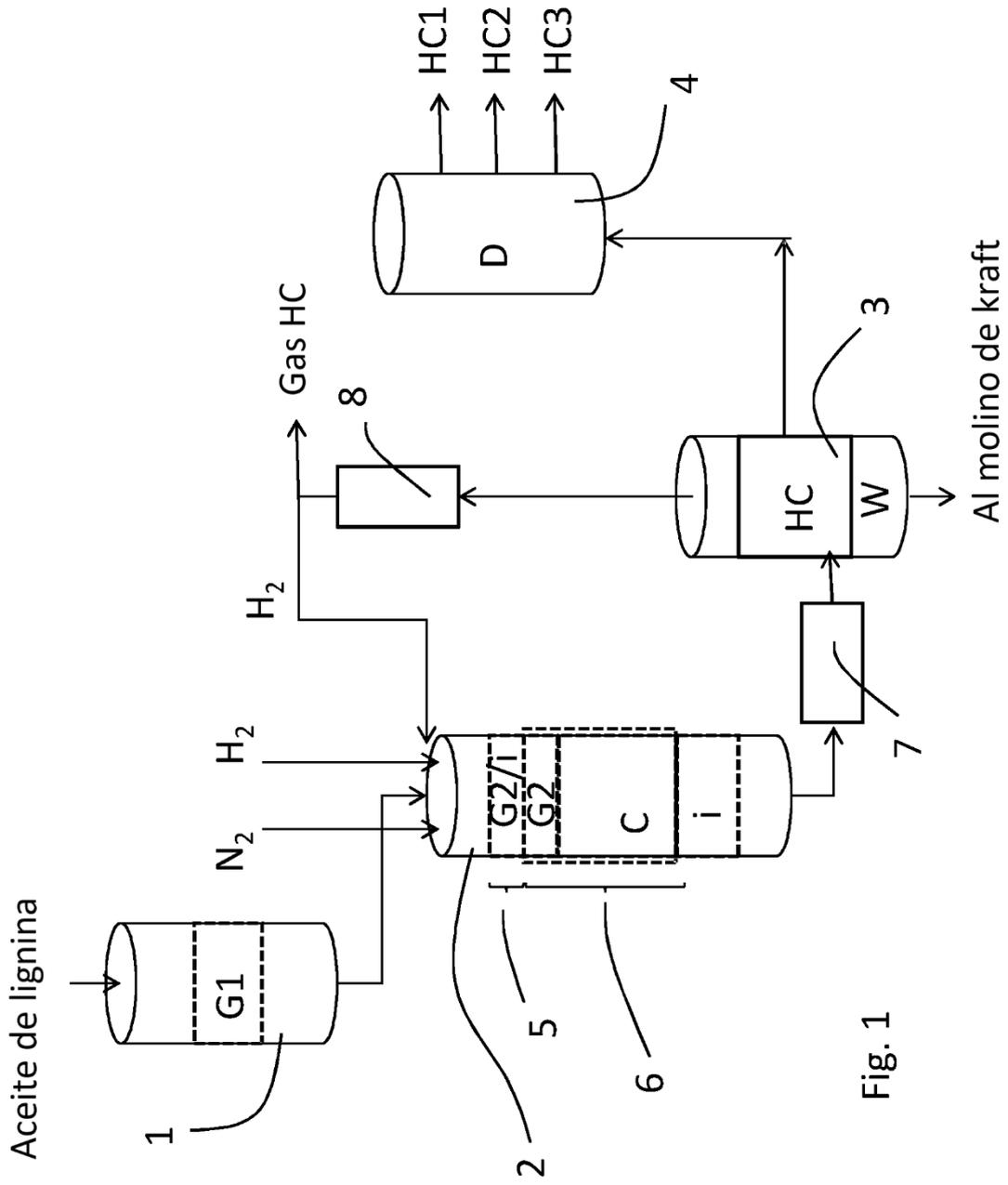


Fig. 1