

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 730**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 69/02 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2009 PCT/US2009/051390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2010 WO10011737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2009 E 09800933 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2307522**

54 Título: **Conversión de aceites vegetales en aceites base y combustibles de transporte**

30 Prioridad:

24.07.2008 US 179428

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

22.07.2020

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A. INC. (100.0%)
6001 Bollinger Canyon Road
San Ramon, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

MILLER, STEPHEN, J.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 774 730 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

Conversión de aceites vegetales en aceites base y combustibles de transporte

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere en general a combustibles y lubricantes derivados de biomasa, y específicamente a métodos para fabricar eficientemente aceites base y combustibles de transporte a partir de aceites vegetales o de cultivo.

Antecedentes

10 Los biocombustibles son de creciente interés por un número de razones que incluyen: (1) son un recurso renovable, (2) su producción depende menos de consideraciones geopolíticas, (3) brindan la posibilidad de un reemplazo directo de combustibles a base de petróleo en vehículos existentes, y (4) las emisiones netas de gases de efecto invernadero pueden reducirse sustancialmente en virtud de la absorción de CO₂ por precursores de biocombustibles, particularmente en el caso de materias primas celulósicas. Véase Pearce, "Fuels Gold", New Scientist, 23 de septiembre, pp. 36-41, 2006.

15 Un biocombustible fácilmente obtenible es el aceite vegetal, que comprende en gran parte triglicéridos y algunos ácidos grasos libres. Sin embargo, las propiedades del aceite vegetal lo hacen generalmente inapropiado para su uso como reemplazo directo del diésel de petróleo en los motores de los vehículos, ya que las viscosidades de los aceites vegetales son generalmente demasiado altas y no se queman de manera suficientemente limpia, lo que deja depósitos de carbono dañinos en el motor. Además, los aceites vegetales tienden a gelificarse a temperaturas más bajas, lo que dificulta su uso en climas más fríos. Estos problemas se mitigan cuando los aceites vegetales se mezclan con combustibles de petróleo, pero siguen siendo un impedimento para el uso a largo plazo en motores diésel. Véase Pearce, 2006; Huber et al., "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem. Rev., vol. 106, pp. 4044-4098, 2006.

25 La transesterificación es actualmente un método utilizado para convertir aceites vegetales en combustibles compatibles con diésel (es decir, biodiésel convencional) que pueden ser quemados en motores diésel convencionales. Véase, por ejemplo, Meher et al., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-A Review," Renew. & Sustain. Energy Rev., vol. 10, pp. 248-268, 2006. Sin embargo, aún persiste un problema similar de flujo frío con los combustibles de biodiésel convencionales. Este problema se debe al menos en parte al hecho de que a temperaturas más bajas, por ejemplo, alrededor de la congelación (aprox. 0 °C), el biodiésel a menudo se espesa y no fluye tan fácilmente. El biodiésel convencional está compuesto principalmente por ésteres metílicos que tienen grupos alifáticos de cadena lineal larga unidos a un grupo carbonilo. Además, la transesterificación de aceites vegetales exhibe el problema de producir más del 90% de combustibles de rango diésel con poca o ninguna fracción de rango de queroseno o gasolina, limitando de esta manera los tipos de combustibles producidos a partir de ellos. Para la conversión de aceites vegetales y de otro tipo a algunos combustibles (por ejemplo, no diésel), es probable que los aceites primero sean convenidos en alcanos (parafinas).

35 También vale la pena señalar que la insaturación en los ácidos grasos (obtenidos del aceite vegetal) contribuye a la estabilidad y depósitos de oxidación deficientes, y que si bien la hidrogenación generalmente mejorará la estabilidad de oxidación del combustible, puede hacer que el rendimiento a baja temperatura del combustible ya deficiente sea aún peor. La isomerización de las parafinas puede mejorar este problema.

40 El documento US2004/230085 divulga un proceso para producir biodiésel que comprende pasar material de partida biológico a un primer y un segundo lecho de catalizador HDO, retirar una corriente de gas, tanto después del último lecho de catalizador HDO como entre los lechos de catalizador y pasarlo a una unidad de proceso, donde se elimina el agua, pasando el producto de la etapa HDO a un lecho de catalizador de isomerización y pasando los productos a la separación del producto donde se separan los componentes ligeros, los componentes pesados y un componente de hidrocarburo/producto biodiésel. El documento US2007/131579 divulga un proceso para producir un aceite base y diésel a partir de aceites vegetales que comprende oligomerización, prehidrogenación, desoxigenación, separación e hidroisomerización de las fracciones de gasolina y diésel.

45 En consecuencia, los métodos y sistemas para procesar eficientemente aceites vegetales y/o de cultivo en un rango más amplio de tipos de combustible y lubricantes, a menudo simultáneamente, serían altamente beneficiosos.

Breve descripción de la invención.

50 En algunas realizaciones, la presente invención se dirige a métodos (es decir, procesos) para procesar aceites derivados biológicamente que contienen triglicéridos, para producir aceites base y combustibles de transporte, en los que dicho procesamiento puede proceder inicialmente mediante hidrotreamiento. En todos estos casos, el procesamiento produce al menos una oligomerización parcial de componentes de ácidos grasos de los aceites derivados biológicamente. En algunas de tales realizaciones, tal oligomerización sirve para aumentar el número de carbonos de al menos parte del producto, a fin de proporcionar un rango más amplio de aceites base y composiciones lubricantes. Las múltiples corrientes de productos que ofrecen algunos de estos métodos (por ejemplo, combustible

diésel + lubricantes de alto valor) sirven para mejorar la economía de estos métodos sobre la de los métodos respectivos que proporcionan corrientes de productos individuales.

5 En algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a uno o más métodos de un primer tipo para producir aceite base y diésel u otro combustible de transporte, comprendiendo los métodos las etapas de: (a) procesar un
aceite vegetal que contiene triglicéridos para efectuar la oligomerización (por ejemplo, dimerización) y desoxigenación
(por ejemplo, eliminación de unidades estructurales carboxilo, carbonilo y/o hidroxilo) de componentes de ácidos
grasos insaturados contenidos en ellos para proporcionar una mezcla oligomerizada, en donde dicho procesamiento
comprende hidrotreamiento y posterior eliminación de agua; (b) isomerizar la mezcla oligomerizada sobre un
10 catalizador de isomerización para producir una mezcla isomerizada, en donde la mezcla isomerizada comprende un
componente de aceite base y un componente de combustible diésel, y en donde la mezcla isomerizada comprende al
menos 10% en peso de alcanos (parafinas) que tienen un número de carbonos de 30 o más; y (c) destilar la mezcla
isomerizada para producir/producir un aceite base y un combustible diésel.

15 En algunas realizaciones, se hace referencia a uno o más sistemas de un primer tipo para producir aceite base y
combustible diésel procesando aceite derivado biológicamente (por ejemplo, a base de vegetales o cultivos) que
contiene triglicéridos, comprendiendo tales sistemas los siguientes elementos: (a) un subsistema de procesamiento
para procesar un aceite vegetal que contiene triglicéridos a fin de efectuar la oligomerización y la desoxigenación de
los componentes de ácidos grasos insaturados contenidos en el mismo, proporcionando así una mezcla oligomerizada,
en la que dicho procesamiento comprende hidrotreamiento y subsecuente eliminación de agua; (b) una unidad de
20 isomerización para isomerizar la mezcla oligomerizada sobre un catalizador de isomerización para producir una mezcla
isomerizada, en donde la mezcla isomerizada comprende un componente de aceite base y un componente de
combustible diésel, y en donde la mezcla isomerizada comprende al menos 10% en peso de alcanos que tienen un
número de carbonos de 30 o más; y (c) una unidad de destilación para destilar la mezcla isomerizada para producir
un aceite base y un combustible diésel.

25 Lo anterior ha delineado de manera bastante general las características de la presente invención con el fin de que la
descripción detallada de la invención que sigue se pueda entender mejor. De aquí en adelante se describirán
características y ventajas adicionales de la invención que constituyen el objeto de las reivindicaciones de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la presente invención, y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia
a las siguientes descripciones tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

30 La Figura 1 representa, de manera gradual, los métodos de Tipo 1 para procesar aceite que contiene triglicéridos de
origen biológico para producir aceite base y combustible de producto, de acuerdo con algunas realizaciones de la
presente invención;

La Figura 2 ilustra un sistema de Tipo 1 de ejemplo para implementar métodos del tipo representado en la Figura 1;

Descripción detallada de la invención

35 1. Introducción

Las realizaciones de la presente invención están dirigidas a métodos (procesos) para procesar aceites derivados
biológicamente que contienen triglicéridos para efectuar la oligomerización y la desoxigenación de los componentes
de ácidos grasos insaturados (ácido carboxílico) contenidos en ellos, en la ruta hacia la producción de aceites base y
combustibles de transporte (por ejemplo, combustible diésel). El procesamiento en tales métodos produce al menos
40 una oligomerización parcial (por ejemplo, dimerización) de los componentes de ácidos grasos. El procesamiento se
realiza a través de un hidrotreamiento inicial.

En vista de las limitaciones de la técnica anterior descritas más arriba, las ventajas de los métodos de la presente
invención incluyen, pero no se limitan a, la generación de múltiples corrientes de productos y la capacidad de integrar
uno o más de estas corrientes con las corrientes y procesos de refinería tradicional.

45 2. Definiciones

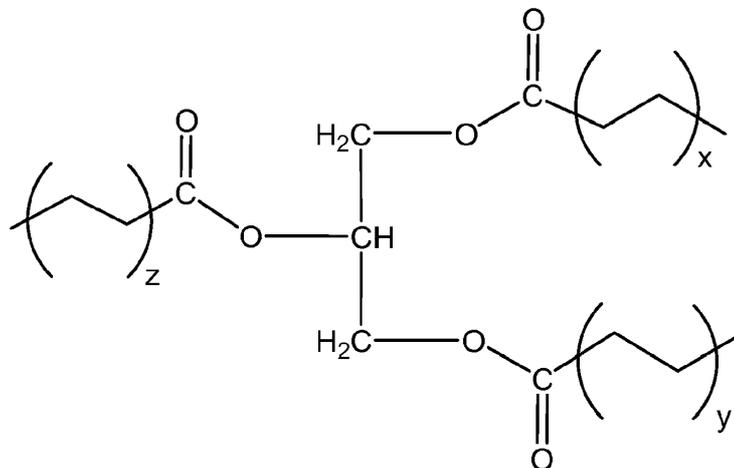
Ciertos términos y expresiones se definen a lo largo de esta descripción como se usan por primera vez, mientras que
otros términos usados en esta descripción se definen a continuación:

El prefijo "bio", como se usa en este documento, se refiere a una asociación con un recurso renovable de origen
biológico, tales recursos generalmente son exclusivos de los combustibles fósiles.

50 Un "aceite derivado biológicamente", como se define en el presente documento, se refiere a cualquier aceite que
contenga triglicéridos que se derive al menos parcialmente de una fuente biológica tal como, pero sin limitación,
cultivos, vegetales, microalgas y similares. Tales aceites pueden comprender además ácidos grasos libres. La fuente
biológica se denomina en adelante "biomasa". Para obtener más información sobre las ventajas del uso de microalgas

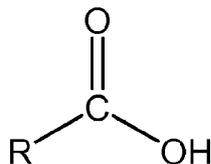
como fuente de triglicéridos, véase R. Baum, "Microalgae are Possible Source of Biodiesel Fuel," Chem. & Eng. News, vol. 72(14), pp. 28-29, 1994.

Triglicéridos, como se define en el presente documento, se refiere a la clase de moléculas que tienen la siguiente estructura molecular:



5 donde x, y, y z pueden ser iguales o diferentes, y en donde una o más de las ramas definidas por x, y, y z pueden tener regiones insaturadas.

Un "ácido carboxílico" o "ácido graso", como se define en el presente documento, es una clase de ácidos orgánicos que tienen la fórmula general:



10 donde "R" es generalmente una cadena de hidrocarburos saturados (alquilo) o una cadena de hidrocarburos mono o poliinsaturados (alquenilo), en donde tal insaturación es proporcionada por uno o más dobles enlaces carbono-carbono (C=C) en dicha cadena.

15 "Lípidos", como se define en el presente documento, se refiere ampliamente a la clase de moléculas que comprenden ácidos grasos y tri-, di- y monoglicéridos.

La "hidrólisis" de los triglicéridos produce ácidos grasos libres y glicerol, tales especies de ácidos grasos también comúnmente conocidos como ácidos carboxílicos (véase más arriba).

"Transesterificación", o simplemente "esterificación", se refiere a la reacción entre un ácido graso y un alcohol para producir una especie de éster.

20 "Oligomerización", como se define en el presente documento, se refiere a la reacción aditiva de moléculas parecidas o similares (es decir, "mers") para formar una molécula más grande. Por ejemplo, los ácidos grasos insaturados de la presente invención pueden reaccionar o combinarse a través de los dobles enlaces en sus estructuras. Cuando dos de tales especies se combinan para formar una molécula más grande, la especie resultante se denomina "dímero". Cuando, por ejemplo, los componentes de ácido graso mencionados anteriormente contienen múltiples regiones de insaturación, son posibles oligómeros compuestos de tres o más mers (por ejemplo, "trímeros").

25 "Hidroprocesamiento" o "hidrotratamiento" se refiere a procesos o tratamientos que hacen reaccionar un material basado en hidrocarburos con hidrógeno, típicamente bajo presión y con un catalizador (el hidroprocesamiento puede ser no catalítico). Tales procesos incluyen, pero no se limitan a, hidrodeseoxigenación (de especies oxigenadas), hidrotratamiento, hidrocrackeo, hidroisomerización e hidrodeseaparafinado. Para ejemplos de tales procesos, véanse Cash et al., Patente de Estados Unidos N° 6.630.066; y Elomari, patente de los Estados Unidos N° 6.841.063. Las realizaciones de la presente invención utilizan tal hidroprocesamiento para convertir triglicéridos en parafinas. Los términos "hidroprocesamiento" e "hidrotratamiento" se usan indistintamente en el presente documento.

30 "Hidroacabado", como se define en el presente documento, se refiere al tratamiento de un material basado en hidrocarburos con hidrógeno bajo condiciones típicamente menos severas que las de hidrotratamiento, a fin de eliminar

impurezas y/o mejorar una o más propiedades físicas (por ejemplo, color, viscosidad, estabilidad a la oxidación, etc.), lo que proporciona un producto mejorado.

Isomerización, como se define en el presente documento, se refiere a procesos catalíticos que típicamente convierten n-alcanos en isómeros ramificados. Los catalizadores ISODEWAXING (marca registrada de CHEVRON U.S.A. INC.) Son catalizadores representativos utilizados en tales procesos. Véanse, por ejemplo, Zones et al., Patente de Estados Unidos Nº 5,300,210; Miller, Patente de Estados Unidos Nº 5,158,665; y Miller, Patente de Estados Unidos Nº 4,859,312.

"Combustibles de transporte", como se define en el presente documento, se refiere a combustibles basados en hidrocarburos adecuados para el consumo de vehículos. Tales combustibles incluyen, pero no se limitan a, diésel, gasolina, combustible para aviones y similares.

"Combustible diésel", como se define aquí, es un material adecuado para uso en motores diésel y que cumple con la versión actual al menos una de las siguientes especificaciones: ASTM D 975 - "Standard Specification for Diesel Fuel Oils"; European Grade CEN 90; Japanese Fuel Standards JIS K 2204; Las directrices de 1997 de United States National Conference on Weights and Measures (NCWM) para el combustible diésel premium; y la directriz recomendada por la United States Engine Manufacturers Association para el combustible diésel premium (FQP-1A).

Los "lubricantes", como se definen aquí, son sustancias (usualmente un fluido bajo condiciones de funcionamiento) introducidas entre dos superficies móviles para reducir la fricción y el desgaste entre ellas. Los "aceites base" utilizados como/en aceites de motor son generalmente clasificados por el American Petroleum Institute como aceites minerales (Grupo I, II y III) o aceites sintéticos (Grupo IV y V). Véase la publicación número 1509 del American Petroleum Institute (API). Típicamente, para los lubricantes, se agregan uno o más aditivos al aceite base para mejorar una o más de sus propiedades y hacerlo más adecuado para la aplicación deseada de lubricante.

La "viscosidad" generalmente puede verse aquí, como es coloquialmente, como la resistencia al flujo de un fluido. En muchas situaciones, la viscosidad se expresa más convenientemente en términos de "viscosidad cinemática" que tiene unidades de centistokes (cSt).

El "índice de viscosidad" o "VI", como se define aquí, se refiere a un índice creado por la Society of Automotive Engineers (SAE) para indexar los cambios en la viscosidad de un lubricante con variaciones en la temperatura, en donde la viscosidad de un lubricante con un VI más alto será menos dependiente de la temperatura que la viscosidad de un lubricante con un VI menor. Históricamente, dado que los límites de temperatura del índice son 100 °F (40 °C) y 210 °F (100 °C), la escala original abarcó solo de VI = 0 (peor aceite) a VI = 100 (mejor aceite). Sin embargo, desde la concepción de la escala, se han producido mejores aceites (por ejemplo, aceites sintéticos), lo que lleva a VIs superiores a 100.

El "punto de vertimiento", como se define en el presente documento, representa la temperatura más baja a la que se verterá o fluirá un fluido. Véase, por ejemplo, Métodos de Prueba Estándar internacionales ASTM D 5950-96, D 6892-03 y D 97.

El "punto de nube", como se define en el presente documento, representa la temperatura a la que un fluido comienza a separarse en fases debido a la formación de cristales. Véanse, por ejemplo, los Métodos de Prueba Estándar de ASTM D 5773-95, D 2500, D 5551 y D 5771.

Como se define en el presente documento, "C_n", donde "n" es un entero, describe una molécula o fragmento de hidrocarburos o que contiene hidrocarburos (por ejemplo, un grupo alquilo o alquenoilo) en donde "n" indica el número de átomos de carbono en el fragmento o molécula -independientemente de linealidad o ramificación.

3. Métodos del primer tipo

Como se mencionó anteriormente, y con referencia a la FIG. 1, en algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a uno o más métodos para producir aceite base y combustible diésel, los métodos comprenden las etapas de: (Etapa 101) procesar un aceite vegetal que contiene triglicéridos para efectuar la oligomerización y la desoxigenación de componentes de ácido graso insaturado contenidos en el mismo a fin de proporcionar una mezcla oligomerizada, en donde dicho procesamiento comprende hidrotratamiento y subsecuente eliminación de agua; (Etapa 102) isomerizar la mezcla oligomerizada sobre un catalizador de isomerización para producir una mezcla isomerizada, en donde la mezcla isomerizada comprende un componente de aceite base y un componente de combustible diésel, y en donde la mezcla isomerizada comprende al menos 10% en peso de alcanos que tienen un número de carbonos de 30 o más; y (Etapa 103) destilar la mezcla isomerizada para producir un aceite base y un combustible diésel. En algunas de tales realizaciones del método, además (opcionalmente) se comprende una etapa (Etapa 104) de hidroacabado del aceite base para producir un aceite base hidroacabado.

En algunas realizaciones, tales métodos descritos anteriormente comprenden además una etapa inicial de someter la biomasa a un proceso de extracción, en el que dicho proceso de extracción proporciona una cantidad de aceite vegetal que contiene triglicéridos. Típicamente, tal proceso de extracción implica la extracción con solvente. Tales procesos

son bien conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, Hoeksema, Patente de Estados Unidos N° 6,166,231.

5 En algunas de tales realizaciones de método descritas anteriormente, la etapa de procesamiento comprende además una subetapa inicial de hidrolizar los triglicéridos contenidos dentro del aceite vegetal para producir ácidos grasos libres. Tal hidrólisis puede ser catalizada por ácido o base. La hidrólisis de triglicéridos para producir ácidos grasos libres y glicerol está bien establecida y es conocida por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, Logan et al., Patente de Estados Unidos N° 4,218,386.

10 Si bien no pretende estar vinculado por la teoría, se cree que la oligomerización descrita anteriormente se produce a través de reacciones de acoplamiento aditivo entre componentes de ácidos grasos que tienen regiones de insaturación. Nótese que, dependiendo de la realización, la oligomerización puede ocurrir antes del hidrot ratamiento, durante el hidrot ratamiento y antes y durante el hidrot ratamiento. Típicamente, tal oligomerización sería impulsada térmicamente, pero se prevé que esto podría ser inducida adicionalmente o alternativamente química o catalíticamente.

15 En algunas de tales realizaciones de método descritas anteriormente, la mezcla oligomerizada comprende un componente oligomérico, en donde el componente oligomérico de dicha mezcla comprende al menos aproximadamente 50% en peso de especies de dímeros (diméricos) (es decir, dímeros resultantes de la dimerización de componentes de ácidos grasos insaturados). En algunas otras realizaciones, el componente oligomérico comprende al menos 50% en peso de especies dímeras.

20 En algunas de las realizaciones descritas anteriormente, hay una subetapa de aumentar la concentración de componente de ácido graso insaturado antes de la oligomerización. Esto se puede hacer, por ejemplo, utilizando métodos de cristalización fraccionada. Véanse, por ejemplo, Rubin et al., Patente de Estados Unidos N° 4,792,418; y Saxer, Patente de Estados Unidos N° RE 32,241. Tal mejora de la concentración de las especies insaturadas puede producir mezclas oligomerizadas con un mayor contenido de oligómero.

25 En algunas de tales realizaciones de métodos descritas anteriormente, el vegetal u otro aceite derivado biológicamente se origina a partir de una fuente de biomasa seleccionada del grupo que consiste en cultivos, vegetales, microalgas y combinaciones de los mismos. Los expertos en la técnica reconocerán que generalmente cualquier fuente biológica de lípidos puede servir como biomasa a partir de la cual se puede obtener el aceite derivado biológicamente que comprende triglicéridos. Se apreciará además que algunas de tales fuentes son más económicas y más susceptibles al cultivo regional, y también que aquellas fuentes de las cuales no se derivan alimentos pueden ser adicionalmente atractivas (para no verse como competidoras con los alimentos). Ejemplos de aceites derivados biológicamente/fuentes de aceite incluyen, pero no se limitan a, canola, soja, colza, palma, cacahuete, jatropha, grasa amarilla, algas y similares.

30 En algunas de tales realizaciones de método descritas anteriormente, el subproceso de hidrot ratamiento implica un catalizador de hidrot ratamiento/hidrot ratamiento y un entorno que contiene hidrógeno. En algunas de tales realizaciones, el componente de catalizador de hidrot ratamiento activo es un metal o aleación seleccionada del grupo que consiste en catalizador de cobalto-molibdeno (Co-Mo), catalizador de níquel-molibdeno (Ni-Mo), catalizador de metal noble y combinaciones de los mismos. Tales especies se apoyan típicamente en un soporte de óxido refractario (por ejemplo, alúmina o SiO₂-Al₂O₃). Las condiciones de hidrot ratamiento generalmente incluyen temperatura en el rango de aproximadamente 550 °F a aproximadamente 800 °F; (288-427 °C) y presión parcial H₂ generalmente en el rango de aproximadamente 400 libras-fuerza por pulgada cuadrada (psig) a aproximadamente 2000 psig, (2758-13790kPag) y típicamente en el rango de aproximadamente 500 psig a aproximadamente 1500 psig (3447-10342kPag). Para una revisión general del hidrot ratamiento/hidrot ratamiento, véase, por ejemplo, Rana et al., "A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua", Fuel, vol. 86, págs. 1216-1231, 2007. Para un ejemplo de cómo se pueden hidrot ratar los triglicéridos para producir un producto parafínico, véase Craig et al., Patente de Estados Unidos N° 4,992,605.

35 En algunas de tales realizaciones de método descritas anteriormente, el subsiguiente depurador de agua. También se pueden emplear/alternativamente otros dispositivos y métodos para la eliminación de agua. Tales dispositivos/métodos son conocidos por los expertos en la técnica.

40 Generalmente, la etapa de isomerización se lleva a cabo usando un catalizador de isomerización. Tales catalizadores de isomerización adecuados pueden incluir, pero no están limitados a Pt o Pd en un soporte tal como, pero sin limitación, SAPO-11, SM-3, SSZ-32, ZSM-23, ZSM-22; y similares soportes de este tipo. En algunas u otras realizaciones, la etapa de isomerización implica un catalizador Pt o Pd soportado sobre un material de soporte ácido seleccionado del grupo que consiste en tamices moleculares beta o zeolita Y, SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, y combinaciones de los mismos. En algunas de tales realizaciones, la isomerización se lleva a cabo a una temperatura entre aproximadamente 500 °F y aproximadamente 750 °F (260-399 °C) y típicamente entre 550 °F y aproximadamente 750 °F (288-399 °C). La presión de funcionamiento es típicamente de 200 psig a 2000 psig, (1379-13790kPag) y más típicamente de 200 psig a 1000 psig. (1379-6895kPag). La tasa de flujo de hidrógeno es típicamente de 50 a 5000 pies cúbicos estándar/barril (SCF/barril). (8,9-890Sm³/m³). Para otros catalizadores de isomerización

adecuados, véanse, por ejemplo, Zones et al., Patente de Estados Unidos N° 5,300,210; Miller, Patente de Estados Unidos N° 5,158,665; y Miller, Patente de Estados Unidos N° 4,859,312.

5 Con respecto a la etapa de isomerización impulsada catalíticamente descrita anteriormente, en algunas realizaciones, los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse poniendo en contacto el producto n-parafínico con un lecho estacionario fijo de catalizador, con un lecho fluidizado fijo o con un lecho de transporte. En una realización contemplada actualmente, se emplea una operación de lecho de goteo, en la que se permite que tal alimentación gotee a través de un lecho fijo estacionario, típicamente en presencia de hidrógeno. Para una ilustración del funcionamiento de tales catalizadores, véase Miller et al., Patentes de los Estados Unidos Nos. 6,204,426 y 6,723,889.

10 En algunas de tales realizaciones descritas anteriormente, la mezcla isomerizada puede comprender al menos 20% en peso de alcanos que tienen un número de carbonos de 30 o más, y en otros puede comprender al menos 30% en peso de alcanos que tienen un número de carbonos de 30 o más. Si bien no pretende estar vinculado a la teoría, se cree que la oligomerización (y la desoxigenación subsecuente) de los componentes de ácidos grasos del aceite vegetal son los principales responsables de tales altos niveles de alcanos de $C_{n \geq 30}$.

15 En algunas realizaciones, la etapa de destilación emplea una columna (unidad) de destilación para separar el aceite base y el combustible diésel en fracciones individuales. En general, el aceite base se recolecta en una fracción de alto punto de ebullición y el combustible diésel se recolecta en una fracción de bajo punto de ebullición. En algunas realizaciones particulares, se produce una bifurcación fraccional a aproximadamente 650 °F (343 °C), en cuyo caso el combustible diésel está contenido en gran medida dentro de una fracción de 650 °F (ebullición por debajo de 650 °F) y el aceite base está contenido dentro de una fracción de 650 °F+ (ebullición por encima de 650 °F). Los expertos en la técnica reconocerán que existe cierta flexibilidad para caracterizar las fracciones de alto y bajo punto de ebullición, y que los productos (aceite base y combustible diésel) pueden obtenerse a partir de "cortes" a diversos rangos de temperatura.

20 En algunas realizaciones, el combustible diésel producido comprende al menos 70% en peso de alcanos C_{12} a C_{18} . En algunas u otras de tales realizaciones, el combustible diésel tiene un punto de vertimiento de menos de -10 °C. En algunas realizaciones, el aceite base producido tiene un punto de vertimiento de menos de -10 °C. En algunas o todavía otras de tales realizaciones, el aceite base tiene un índice de viscosidad generalmente mayor que 120, y típicamente mayor que 130.

Con respecto a la etapa 104 de hidroacabado opcional, esto generalmente sirve para mejorar el color y la estabilidad térmica y de oxidación.

30 En algunas de tales realizaciones de método descritas anteriormente, los aceites base producidos en la Etapa 103 y/o la Etapa 104 son adecuados para uso como, y/o inclusión en, biolubricantes sintéticos, y/u otras de tales formulaciones que imparten lubricidad. En algunas realizaciones, tales métodos descritos anteriormente comprenden además una etapa de mezclar los aceites base con una o más especies de éster. En algunas o todavía otras realizaciones, tales métodos descritos anteriormente comprenden además una etapa de mezclar los aceites base producidos con un aceite base derivado convencionalmente seleccionado del grupo que consiste en aceites del Grupo I, aceites del Grupo II, aceites del Grupo III y combinaciones de los mismos. .

4. Sistemas del Primer Tipo

40 Como ya se mencionó en una sección anterior, y con referencia a la Figura 2, se hace referencia a uno o más sistemas (por ejemplo, Sistema 200) para procesar aceite derivado biológicamente que contiene triglicéridos, comprendiendo tales sistemas (200) los siguientes elementos: un subsistema de procesamiento (201) para procesar un aceite vegetal que contiene triglicéridos a fin de efectuar la oligomerización y desoxigenación de los componentes de ácidos grasos insaturados contenidos en el mismo, proporcionando así una mezcla oligomerizada, en la que dicho procesamiento comprende hidrotreamiento (a través de la subunidad de hidrotreamiento 201b) y subsecuente eliminación de agua (a través del depurador 201c); una unidad de isomerización (202) para isomerizar la mezcla oligomerizada sobre un catalizador de isomerización para producir una mezcla isomerizada, en donde la mezcla isomerizada comprende un componente de aceite base y un componente de combustible diésel, y en donde la mezcla isomerizada comprende al menos 10% en peso de alcanos que tienen un número de carbonos de 30 o más, típicamente 20% en peso de tales alcanos, y más típicamente 30% en peso de tales alcanos; y una unidad de destilación (203) para destilar la mezcla isomerizada para producir un aceite base y un combustible diésel. En algunas de tales realizaciones, tales sistemas comprenden además una unidad de hidroacabado (204) para hidroacabar el aceite base.

50 En algunas de tales realizaciones descritas anteriormente, el subsistema de procesamiento comprende además un reactor de hidrólisis (201a) para hidrolizar inicialmente los triglicéridos contenidos dentro del aceite vegetal a fin de producir ácidos grasos libres.

55 En general, todos los sistemas descritos anteriormente y las unidades correspondientes están configuradas para procesar un aceite derivado biológicamente que contiene triglicéridos de acuerdo con uno o más de los métodos descritos en la Sección 3. Además, típicamente existe una relación proximal entre las diversas unidades que comprenden el sistema 200, pero este no tiene por qué ser el caso. Tales relaciones pueden estar influenciadas por la infraestructura existente y/u otras consideraciones económicas.

7. Variaciones

En algunas realizaciones, la etapa de procesamiento inicial y la etapa de isomerización se integran total o parcialmente de tal manera que estos procesos se llevan a cabo simultáneamente.

5 En algunas realizaciones contempladas actualmente, los métodos de la presente invención pueden integrarse total o parcialmente con procesos de refinería convencionales, particularmente en situaciones en las que tal integración proporciona una mejora sinérgica de la economía de la producción.

En algunas u otras de tales realizaciones variantes, las fuentes no cultivadas de aceite que contiene triglicéridos se pueden mezclar o combinar con el aceite derivado biológicamente utilizado en este documento.

10 Los combustibles de transporte producidos por los métodos de la presente invención pueden extenderse más allá del combustible diésel. Los expertos en la técnica reconocerán que la composición del combustible de transporte resultante será una función de la longitud de la cadena de los componentes de ácido carboxílico del aceite derivado biológicamente que contiene triglicéridos.

8. Ejemplo comparativo

15 Este Ejemplo Comparativo sirve para ilustrar un método de procesamiento de un aceite vegetal en la ruta para formar un combustible de transporte y un aceite base.

El aceite de canola fue hidrotratado sobre un catalizador de hidrotratamiento Ni-Mo/Al₂O₃ bajo las siguientes condiciones: 1000 psig, (6895kPag) 5000 scf/bbl H₂, (890Sm³/m³) 1.66 LHSV (velocidad espacial líquida por hora) y 610 °F. (321 °C). A este reactor le siguió un segundo reactor que contenía un catalizador de isomerización de tamiz Pt sobre SM-3, también a 1.66 LHSV y una temperatura de 700 °F (371 °C). Las condiciones de procesamiento produjeron un "rendimiento de conversión" como sigue: el 92 por ciento en peso del aceite de canola se convirtió de 650 °F+ a 650 °F- (650 °F = 343 °C). Tras la destilación, la fracción de ebullición por debajo de 650 °F (650 °F-) era predominantemente un diésel parafínico, mientras que la fracción de ebullición por encima de 650 °F (650 °F+) estaba compuesta principalmente de especies oligomerizadas (principalmente dimerizadas) (cromatografía de gases/análisis espectral de masas que produce una distribución de masa centrada alrededor de una parafina C₃₆ (alcano). Esta fracción de 650 °F+ tenía una viscosidad a 100 °C de 3.8 centistokes (cSt), un punto de vertimiento de +18 °C y un índice de viscosidad (VI) de 151. Este aceite se isomerizó adicionalmente sobre Pt en SM-3 a 600 °F (316 °C) para dar un aceite de 3.3 cSt con un punto de vertimiento de -10 °C, un punto de nube de -4 °C y 204 VI.

9. Conclusión

30 Lo anterior describe métodos para procesar aceites derivados biológicamente que contienen triglicéridos para producir de manera eficiente una combinación de combustibles de transporte y aceites base. Tales métodos se basan en una oligomerización al menos parcial de los componentes de ácido carboxílico contenidos en el aceite derivado biológicamente que contiene triglicéridos. Tales métodos son económicamente ventajosos ya que proporcionan múltiples corrientes de productos.

35 Se entenderá que algunas de las estructuras, funciones y operaciones descritas anteriormente de las realizaciones descritas anteriormente no son necesarias para practicar la presente invención y se incluyen en la descripción simplemente para completar una realización o realizaciones de ejemplo. Además, se entenderá que las estructuras, funciones y operaciones específicas expuestas en las patentes y publicaciones mencionadas anteriormente se pueden practicar en conjunción con la presente invención, pero no son esenciales para su práctica. Por lo tanto, debe entenderse que la invención puede llevarse a la práctica de forma diferente a la descrita específicamente sin apartarse realmente del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir aceite base y combustible diésel, comprendiendo el método las etapas de:
 - 5 a) procesar un aceite vegetal que contiene triglicéridos para llevar a cabo la oligomerización y la desoxigenación de los componentes de ácidos grasos insaturados contenidos en el mismo para proporcionar una mezcla oligomerizada, en donde dicho procesamiento comprende hidrot ratamiento y subsecuente eliminación de agua, en donde el hidrot ratamiento utiliza un catalizador que comprende níquel-molibdeno en un soporte seleccionado de alúmina o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y en donde el hidrot ratamiento se lleva a cabo a una temperatura entre 550 °F (289 °C) y 800 °F (427 °C), y en donde el hidrot ratamiento se lleva a cabo bajo presión manométrica parcial de H_2 de entre 400 psi (2758 kPa) y 2000 psi (13790 kPa);
 - 10 b) isomerizar la mezcla oligomerizada sobre un catalizador de isomerización para producir una mezcla isomerizada, en donde la mezcla isomerizada comprende un componente de aceite base y un componente de combustible diésel, y en donde la mezcla isomerizada comprende al menos 10% en peso de alcanos que tienen un número de carbonos de 30 o más, en donde el catalizador de isomerización es un metal noble sobre un soporte de SAPO 11, y en donde la etapa de isomerización se lleva a cabo a una temperatura de entre 550 °F (289 °C) y 750 °F (399 °C); y
 - 15 c) destilar la mezcla isomerizada para producir un aceite base y un combustible diésel.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además una etapa de hidroacabado del aceite base.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de procesamiento comprende además una subetapa inicial de hidrolizar los triglicéridos contenidos dentro del aceite vegetal para producir ácidos grasos libres, y en donde el aceite vegetal comprende uno o más aceites derivados biológicamente seleccionados del grupo que consiste en colza, soja, semilla de colza, palma, cacahuete, jatropha, grasa amarilla, algas y combinaciones de los mismos.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde la oligomerización se produce temporalmente de una manera seleccionada del grupo que consiste en antes del hidrot ratamiento, durante el hidrot ratamiento y antes y durante el hidrot ratamiento, y en donde el rendimiento oligomérico se potencia al aumentar la concentración de componentes de ácidos grasos insaturados a través de las técnicas de cristalización fraccionada.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla isomerizada comprende al menos 20% en peso de alcanos que tienen un número de carbonos de 30 o más.

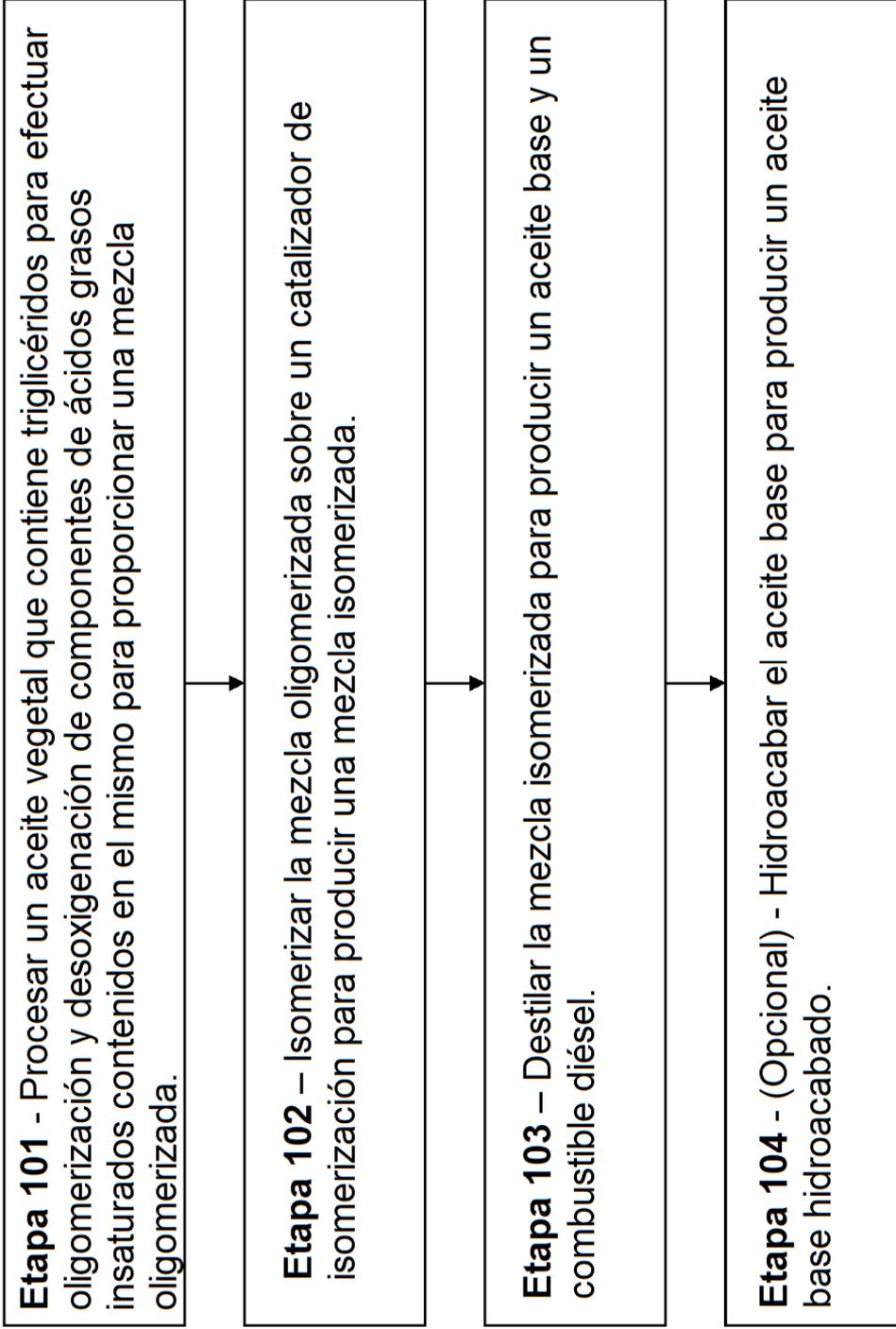


Fig. 1

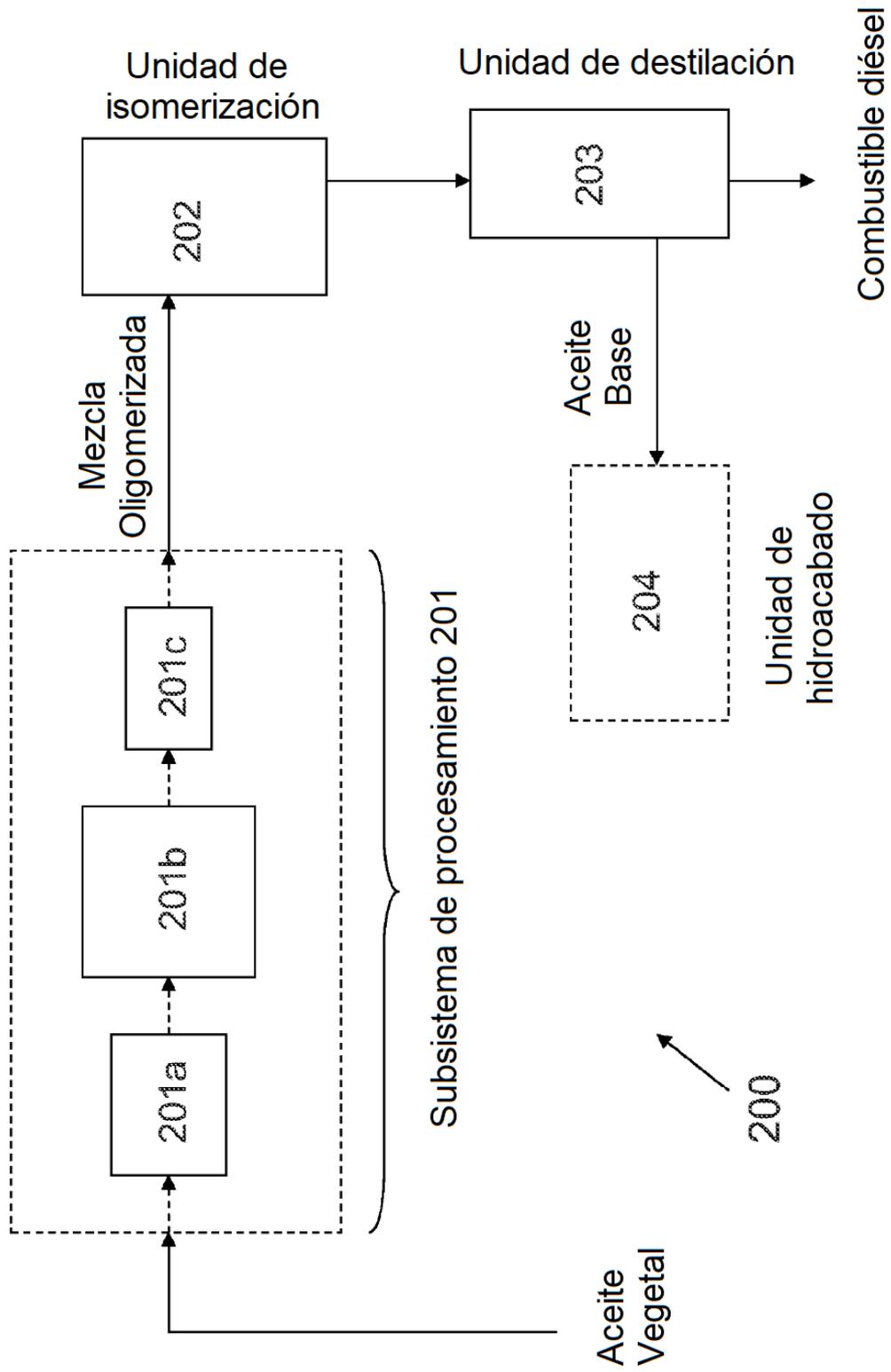


Fig. 2